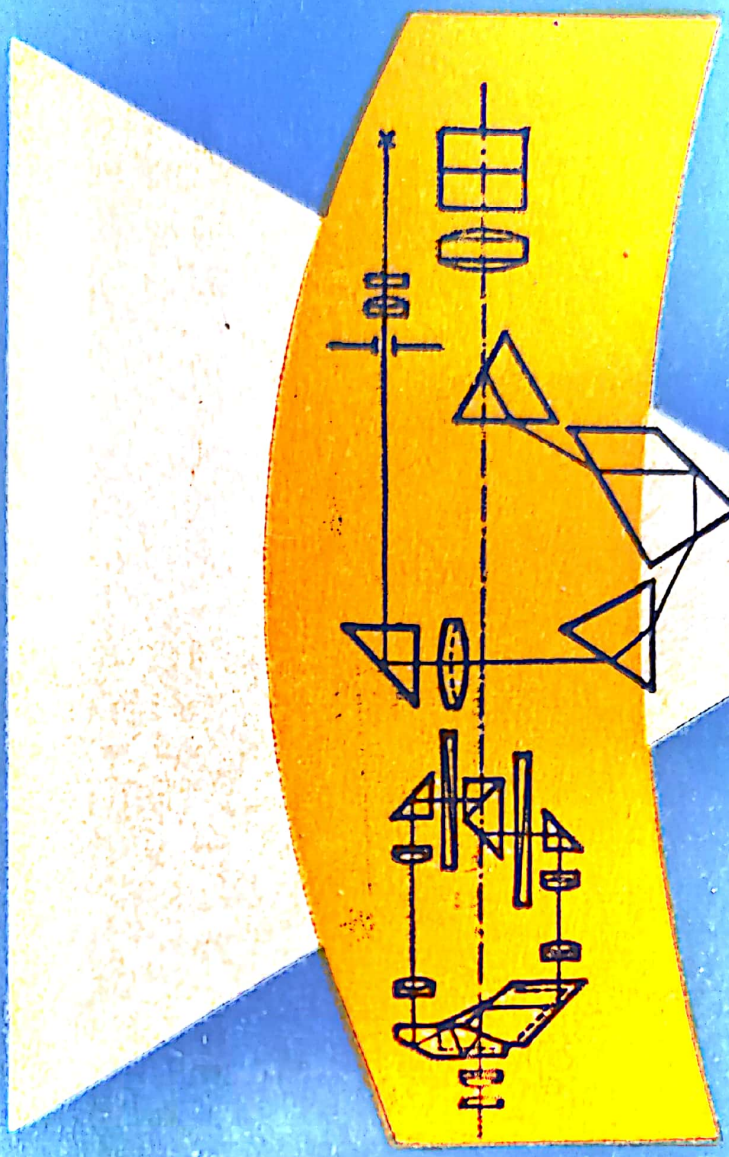


METODE MODERNE DE ANALIZĂ ÎN INDUSTRIE

Metode optice

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

Au apărut :

V. A. Jujikov

FILTRAREA. TEORIA ŞI PRACTICA SEPARĂRII SUSPENSIILOR

Traducere din limba rusă

339 pag. 13,30 lei

F. Albert, C. Greff

ANALIZA CHIMICĂ ORGANICĂ

396 pag. 19,50 lei

I. Bănăţeanu, A. Căluşaru, Z. Slabu

METODE FIZICO-CHIMICE DE ANALIZĂ

451 pag. 18,60 lei

Scanned with OKEN Scanner

METODE MODERNE DE ANALIZĂ ÎN INDUSTRIE

Metode optice

Culegere prelucrată din limba rusă
de I. Bănățeanu

EDITURA TEHNICĂ
București — 1962

Scanned with OKEN Scanner

În carte sînt prezentate probleme practice în legătură cu metodele de analiză spectrală, vizuală, fotografică și fotoelectrică. Sînt descrise o serie de aparate și scheme optice, diverse metode de analiză a aliajelor de metale grele și ușoare, cum și de determinare a impurităților în unele metale și aliaje cu ajutorul stiloscopului, al spectroscopului și al aparatelor fotoelectrice.

Cartea cuprinde tabele utile de linii spectrale, precum și o planșă necesară lucrărilor practice, cu cele mai importante linii ale spectrului fierului în domeniul vizibil. Unele metode expuse în lucrare sînt originale și au fost prezentate în U.R.S.S pentru prima oară.

Cartea se adresează inginerilor, tehnicienilor și cercetătorilor din laboratoarele institutelor de cercetare, precum și tehnicienilor care lucrează în industria de prelucrare a metalelor.

Scanned with OKEN Scanner

Prefață

Metodele optice de analiză au, cu fiecare an, tot mai largi aplicații în practica laboratoarelor de control și de analize ale întreprinderilor industriale chimice, metalurgice, constructoare de mașini ș. a., ca metode eficace, rapide și de înaltă precizie.

Rapiditatea, precizia înaltă, îmbinate cu posibilitatea de determinare concomitentă a mai multor elemente, fără separarea lor prealabilă, au impus folosirea metodelor spectrale de analiză înaintea metodelor chimice. La o serie de materiale este necesar să se determine impurități de ordinul a 10^{-6} g sau mai puțin. Efectuarea analizei chimice, în aceste cazuri, ar necesita mult timp și experiență analitică îndelungată.

Îmbunătățirea calității produselor, sarcină de înaltă răspundere, cerută tuturor întreprinderilor de Partidul și Guvernul nostru, este realizată, între altele, și prin organizarea unui control permanent al producției, începînd de la materia primă și sfîrșind cu produsele finite. De conținutul chimic al materialelor depind multe caracteristici tehnice ale produselor finite. Metodele cele mai înaintate de control al conținutului chimic al multor materiale sînt metodele analizei spectrale.

Lucrarea de față are scopul să descrie o serie de metode de analiză spectrală a materialelor întîlnite în practica laboratoarelor industriale.

În lucrare se descriu metode vizuale, fotografice și fotoelectrice de analiză spectrală. Perspectivele folosirii și introducerii în practica uzinală a metodelor fotoelectrice sînt neîndoielnice, însă ele nu vor exclude dezvoltarea mai departe și folosirea metodelor vizuale și fotografice.

Scanned with OKEN Scanner

In lucrare s-a insistat mai puțin asupra problemelor teoretice legate de aceste metode și s-a insistat în mod deosebit asupra laturii practice, aplicative. Ținîndu-se seamă de gradul de folosire a lor în momentul de față, în practica uzinală de la noi, metodele fotoelectrice au fost prezentate mai succint.

Această carte este o culegere prelucrată după lucrările :

1. B. S. Burakov și A. A. Iankovski, Îndrumător practic de analiză spectrală. Minsk, Edit. Acad., 1960.

2. Metode fotoelectrice de analiză spectrală (Culegere de articole), Moscova, 1961.

3. P. I. Iakovlev, A. A. Fedorov, N. V. Buianov, Analiza materialelor în industria metalurgică, Moscova, 1961.

S-au consultat, de asemenea, și alte lucrări de specialitate apărute recent.

În forma în care se prezintă lucrarea considerăm că va fi de un real folos celor care lucrează în laboratoarele de control și de analize ale institutelor de cercetări și ale întreprinderilor industriale.

EDITURA TEHNICĂ

Scanned with OKEN Scanner

Tabla de materii

Prefață 3
Introducere 7

Cap. I. **Surse de lumină pentru analiza spectrală** . . . 13
1. Arcul de curent continuu 13
2. Arcul de curent alternativ 15
3. Generatoare de scîntei 15
4. Anexa pentru arc la generatorul de scîntei de înaltă tensiune 18
5 Alegerea sursei de lumină pentru analiza spectrală 19

Cap. II. **Metode vizuale de analiză spectrală** 21
1. Stiloscoapele SL-10 și SL-11 22
2. Descifrarea spectrului 25
3. Descrierea metodelor vizuale de analiză spectrală 27
4. Pregătirea probelor și a electrozilor pentru efectuarea analizei 38
5. Analiza semicantitativă a oțelurilor și a fontelor 39
6. Sortarea aliajelor pe bază de cupru cu ajutorul stiloscopului 49
7. Sortarea aliajelor pe bază de aluminiu și de magneziu 56
8. Analiza la stiloscopul SL-11 cu ajutorul penei fotometrice 60
9. Stilometrul ST-7 65
10. Analiza oțelurilor și a fontelor cu ajutorul stilometrului 68
11. Analiza aliajelor neferoase cu stilometrul 72
12. Analiza pe baza timpului de ardere a substanței 73

Cap. III. **Metode fotografice de analiză spectrală** 75
1. Aparate pentru înregistrarea fotografică a spectrelor 75
2. Proprietățile și prelucrarea materialelor fotografice 79
3. Analiza specrografică calitativă 84
4. Bazele analizei spectrale cantitative . . . 89

Scanned with OKEN Scanner

Cap. IV. **Metode de analiză spectrografică cantitativă a metalelor și aliajelor** 100

1. Elaborarea metodelor de analiză spectrală cantitativă 100
2. Analiza oțelurilor slab aliate 111
3. Analiza fontelor 116
4. Analiza oțelurilor bogat aliate 118
5. Analiza aliajelor pe bază de aluminiu . . . 124
6. Analiza aliajelor pe bază de cupru 125

Cap. V **Metode de analiză spectrală a pulberilor și a soluțiilor** 134

1. Introducerea în sursa de lumină a probei sub formă de pulbere 135
2. Introducerea soluțiilor în surse de excitare . . 140
3. Prepararea etaloanelor și a probelor pentru analiză 142
4. Metoda adaosurilor 144
5. Analiza spectrografică semicantitativă . . . 145
6. Analiza spectrografică cantitativă a zgurilor . . 147

Cap. VI. **Metode spectrochimice de analiză** 152

Analiza plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului 152

Cap. VII. **Metode fotoelectrice de analiză spectrală** . . . 171

1. Sistemele optice ale instalațiilor fotoelectrice pentru analiza spectrală a emisiunilor 172
2. Dispozitive de amplificare și înregistrare ale instalațiilor spectrale fotoelectrice 186
3. Analiza aliajelor de aluminiu la cuantometrul cu mai multe canale 192
4. Analiza aliajelor de titan la cuantometrul DFS-10 201

Bibliografie 205

Scanned with OKEN Scanner

Introducere

Analiza spectrală și posibilitățile ei. Analiza spectrală este una dintre metodele fizice prin care se determină compoziția chimică a substanțelor. Ea se bazează pe studiul spectrului de emisiune al substanței studiate. Pe baza spectrului probei de analizat se poate stabili compoziția atomică și moleculară a materialului care se studiază.

Ne vom opri numai asupra procedeelor practice ale analizei spectrale bazate pe studiul spectrelor atomice emise de substanța analizată. Prin „analiză spectrală" vom înțelege, în cele ce urmează, analiza spectrală de emisiune.

Analiza spectrală are o serie de avantaje față de celelalte metode industriale și de laborator pentru determinarea compoziției chimice a materialelor.

Analiza spectrală se remarcă printr-o sensibilitate foarte mare. Cu ajutorul ei se pot determina diferitele elemente chimice în cantități de milionimi de miligram. Pentru analiza spectrală este suficientă o cantitate mică de substanță, ceea ce permite să se facă chiar și analiza produselor finite, produse care pot fi folosite apoi în scopul în care au fost fabricate.

Pe baza spectrului de emisiune se pot determina, în același timp, aproape toate elementele chimice din diferitele obiecte solide, lichide sau gazoase.

Durata unei analize spectrale este de numai cîteva minute. Acest lucru permite, de exemplu, să se determine compoziția unui metal în cursul elaborării șarjei respective. Folosirea mașinilor de calculat electronice rapide dă, desigur, posibilitatea nu numai de a controla în mod auto-

Scanned with OKEN Scanner

mat compoziția metalului în cursul elaborării șarjei, ci și de a dirija acest proces.

Laboratorul spectral nu are nevoie de reactivi chimici scumpi sau deficitari. În cazul metodelor fotografice sînt necesari reactivi fotografici obișnuiți. În cazul metodelor vizuale și fotoelectrice nu este nevoie de loc de reactivi chimici.

În privința preciziei, analiza spectrală este superioară celei chimice, în cazul determinării concentrațiilor mici de substanță, și este cu puțin inferioară, în cazul determinării concentrațiilor mari.

Folosirea analizei spectrale în economia națională și în cercetările științifice permite să se facă mare economie de timp, de materiale și de muncă.

În întreprinderile mari, prin metode spectrale se efectuează pînă la 90% din toate analizele de metale și aliaje. Metodele chimice se folosesc, în special, pentru analiza sulfului și a carbonului.

Cînd se face analiza materialelor complexe prin metode spectrale, rezultatele determinării diferitelor elemente pot fi eronate, din cauza prezenței în probele cercetate a unor impurități sau a unor așa-zise „terțe" elemente. În prezent se elaborează procedee prin care să se poată reduce sau să se poată ține seamă de aceste influențe.

Din punctul de vedere al înregistrării, metodele de analiză spectrală se împart în metode vizuale, fotografice și fotoelectrice.

Spectrele și structura atomilor. Spectrele de emisiune se pot obține de la orice surse de lumină care emit radiații luminoase.

Spectrele de emisiune depind de starea de agregare a substanței. Filamentul unui bec cu incandescență sau un metal topit emit un spectru continuu. În stare gazoasă, de exemplu într-o flacără, combinațiile moleculare de substanțe emit spectre sub formă de benzi mai mult sau mai puțin late. Spectrele atomice se caracterizează prin prezența unor linii numeroase foarte înguste, mai mult sau mai puțin luminoase (spectre de linii).

Spectrele atomice sînt una dintre caracteristicile fundamentale ale unui element chimic. Fiecare element chimic din sistemul periodic al lui Mendeleev își are spectrul său, deosebit de spectrele celorlalte elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Caracterul liniar al spectrelor atomice este legat de structura atomilor. Conform datelor fizicii, fiecare atom constă dintr-un nucleu cu sarcină electrică pozitivă și din electroni cu sarcină negativă, care se rotesc în jurul nucleului pe anumite orbite (fig. 1).

Numărul de ordine al unui element chimic în sistemul periodic al lui Mendeleev coincide numeric cu sarcina atomului respectiv și cu numărul de electroni ai lui. Fiecare atom are seria sa de orbite ale electronului. În stare normală, electronii ocupă orbitele cele mai apropiate de nucleu. Cînd se comunică unui atom energie (prin încălzirea gazului la temperatură înaltă sau prin alte mijloace), el se excită, iar electronii săi ocupă orbite mai depărtate de nucleu. Cu cît energia este mai mare, cu atît electronii trec pe orbite mai depărtate.

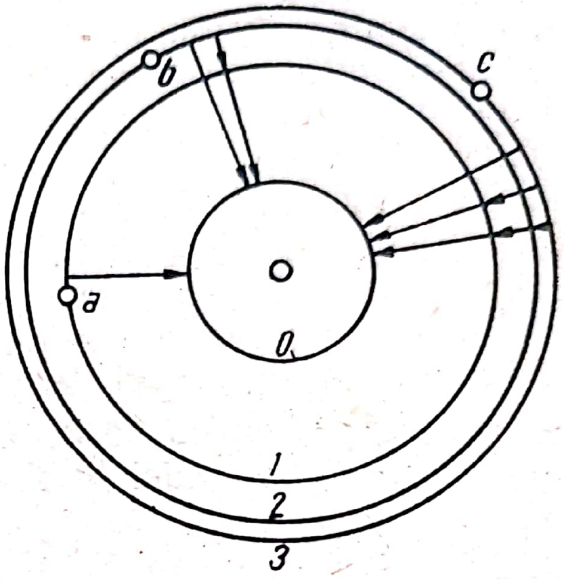


Fig. 1. Schema emisiunii luminii de către un atom: *0* — orbita electronului la atomul neexcitat; *1, 2, 3* — orbitele electronului în stările excitate *a, b, c*; săgețile indică tranzițiile posibile ale electronului.

Dacă se comunică electronului o energie suficient de mare, el se poate despărți de atom și poate ieși din zona de atracție a nucleului. Atunci atomul se transformă într-un ion cu sarcină electrică pozitivă.

Pentru notarea atomilor neutri, după simbolul elementului chimic se scrie cifra unu roman (de exemplu Fe I, Al I, Cu I etc.). Pentru notarea atomilor ionizați, din care s-a smuls un atom, după simbolul elementului se scrie cifra doi roman (Fe II, Al II, Cu II). Pentru notarea unui atom de două ori ionizat se scrie cifra trei (de exemplu Fe III, Al III, Cu III, Fe IV, Al IV, Cu IV) și așa mai departe.

Fiecare orbită a electronului se poate caracteriza printr-o valoare determinată a energiei necesare pentru trecerea sa pe această orbită, adică pentru transpunerea atomului într-o anumită stare excitată. Fiecare atom are, așadar, o anumită serie de stări excitate sau de niveluri de energie.

Scanned with OKEN Scanner

Diferitele stări excitate ale atomului se caracterizează prin energia de excitare respectivă.

Atomul nu se poate găsi vreme îndelungată în stare excitată. El revine la starea normală, mai stabilă, prin trecerea sub formă de salt al electronului pe orbite situate la nivel mai coborît. Cu acest prilej se emite o porțiune (cuantă) de energie luminoasă. Cuanta de energie luminoasă radiată este mai mare sau mai mică, în funcție de orbita de pe care și cea pe care are loc trecerea electronului. Pentru ionizarea atomilor este de asemenea necesară o anumită energie, diferită pentru diferitele elemente chimice.

În spectroscopia atomică (de emisiune), adesea energia se exprimă în electronvolți (eV); 1 eV este energia căpătată de un electron într-un cîmp electric cînd parcurge o diferență de potențial de 1 V [1]).

Energia E emisă de un atom este invers proporțională cu lungimea λ a undei luminoase:

$$E = \frac{hc}{\lambda},$$

unde h și c sînt respectiv constanta lui Plank și viteza luminii. Cu cît cuanta de energie luminoasă este mai mare, cu atît lungimea de undă a luminii emise este mai scurtă.

Numărul de niveluri de energie ale unui atom depinde de structura sa, de sarcina nucleului și de numărul de electroni. În fig. 2 este dată schema nivelurilor de energie ale atomului de hidrogen. Stările energetice în care se poate găsi atomul se exprimă, de obicei, sub formă de linii paralele, corespunzătoare nivelurilor de energie. La trecerea atomului dintr-o stare energetică superioară într-una inferioară se emit radiații cu anumite lungimi de undă. Diferența de energie dintre cele două niveluri este legată de lungimea de undă a radiației luminoase emise de atom, prin relația:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}.$$

---

[1]) În literatura științifică, energia de excitare se exprimă și în inversul centimetrilor (cm^{-1}). Dacă lungimea de undă este exprimată în angströmi, energia unei cuante de lumină în inversul centimetrilor este egală cu $\frac{10^8}{\lambda}$.

Scanned with OKEN Scanner

Exprimînd energia în electron-volți și lungimea de undă în angströmi se obține :

$$\Delta E = \frac{12\,395}{\lambda}.$$

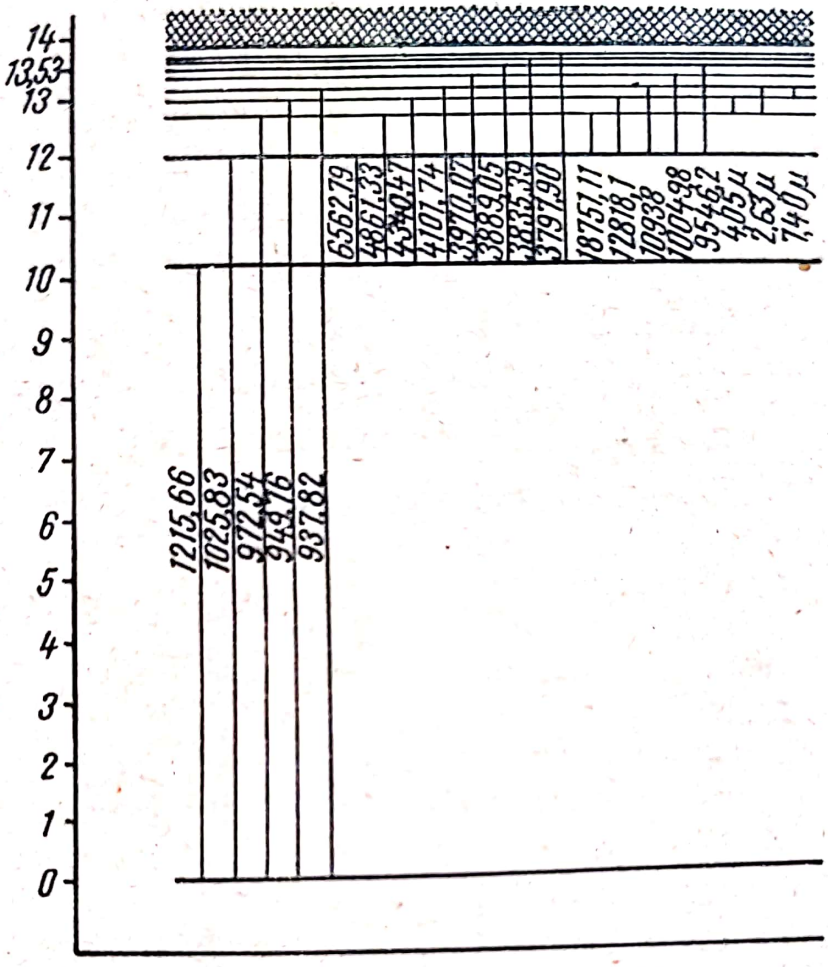


Fig. 2. Schema nivelurilor de energie ale atomului de hidrogen.

Cu ajutorul acestei formule, de exemplu, se poate stabili că pentru linia spectrală Na I 5 896 Å, emisă la trecerea electronului în stare normală stabilă, nivelul excitat are energia de 2,1 eV :

$$\Delta E = \frac{12\,395}{5\,896} \approx 2{,}1 \text{ eV}.$$

Celelalte linii ale sodiului, emise de la niveluri superioare de energie la nivelul normal, au lungime mai mică de undă. Aceasta rezultă din faptul că energia lor de excitație este mai mare decît 2,1 eV.

Scanned with OKEN Scanner

În mod analog se poate stabili că linia spectrală a hidrogenului H I 6 562,8 Å, cu energia nivelului superior de 12,09 eV, este emisă la trecerea electronului la nivelul de 10,2 eV.

La emisiunea liniilor spectrale nu participă toți electronii atomului, ci numai cei exteriori — electronii de valență.

Numărul de electroni de valență dintr-un atom este diferit la diferitele elemente chimice. De exemplu, elementele alcaline litiu, sodiu, potasiu etc. conțin pe nivelul electronic exterior doar un singur electron. Spectrele acestor elemente sînt simple. Unele elemente, cum sînt manganul și fierul, au 5—6 electroni de valență, iar spectrele lor sînt foarte complicate. Spectre complicate au și cromul, wolframul, molibdenul, tantalul și pămînturile rare. În general există o legătură strînsă între structura atomului și spectrul său de emisiune.

Cînd în spectrul unei substanțe analizate există linii spectrale ale unui element, este o dovadă că elementul respectiv se găsește în proba cercetată. Cu cît liniile spectrale ale elementului care se determină sînt mai intense, cu atît cantitatea lui, pe care o conține proba de analizat, este mai mare.

Așadar, analiza spectrală se bazează pe stabilirea în spectrul probei analizate a prezenței liniilor spectrale ale unor anumite elemente chimice (analiză spectrală calitativă), și pe măsurarea intensității liniilor spectrale pentru stabilirea conținutului cantitativ de elemente care s-au determinat în proba analizată (analiză spectrală cantitativă).

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL I

Surse de lumină pentru analiza spectrală

Pentru efectuarea unei analize spectrale sînt necesare surse de lumină capabile să excite atomii, adică să le comunice o energie suficientă pentru obținerea spectrelor de emisiune. Ca surse de lumină pot servi flacăra, descărcările electrice sub formă de arc sau de scînteie, descărcările în gaze sub joasă presiune etc.

In practica analizei spectrale se folosesc cel mai mult sursele electrice de lumină: descărcări sub formă de arc sau de scînteie. În acest caz, substanța care se studiază se aplică la electrozi sau formează unul dintre electrozi.

Temperatura descărcărilor electrice este suficientă pentru a aduce în stare de vapori orice compuși chimici, pentru a descompune acești compuși în atomi și pentru a-i excita.

1. Arcul de curent continuu

Un arc de curent continuu poate fi obținut cu ușurință dacă există o sursă de curent continuu cu tensiunea de 110—220 V și cu puterea de 1—2 kW. Schema electrică a arcului (fig. 3) constă dintr-un reostat *3* pentru reglarea intensității curentului, dintr-un ampermetru *2* pentru măsurarea curentului continuu, din conductoare de legătură și dintr-un stativ cu electrozi *1*. Pentru amorsarea arcului este necesar să se apropie electrozii pînă vin în contact unul cu altul și apoi să se depărteze treptat, pînă ce intervalul dintre ei devine de cîțiva milimetri.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul cînd este necesar să se lucreze cu un arc cu interval stabilit, arcul se amorsează atingînd ambii electrozi, în același timp, cu un bastonaș de cărbune. Apoi se îndepărtează bastonașul și se produce arcul electric. Întrerupătorul *5* servește la stingerea arcului.

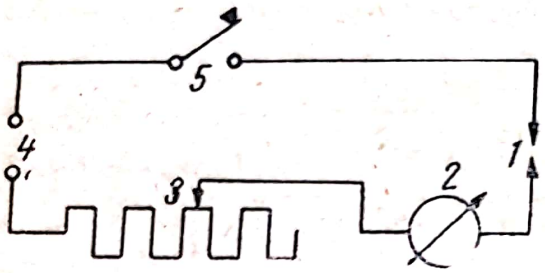


Fig. 3. Schema electrică a arcului de curent continuu:
1 — intervalul de descărcare al arcului; *2* — ampermetru; *3* — reostat; *4* — borne pentru conectare a sursei de curent continuu; *5* — întrerupător.

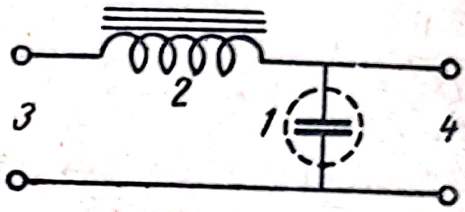


Fig. 4. Schema stabilizatorului pentru alimentarea unui arc de curent continuu:
1 — capacitate; *2* — bobină de șoc; *3* — borne pentru conectarea curentului pulsator; *4* — borne pentru alimentarea arcului de curent stabilizat.

Sursa care alimentează arcul poate să dea un curent continuu insuficient de stabil. Acest lucru se constată, în special, cînd curentul care alimentează arcul este slab. Pentru obținerea curentului continuu se folosește de cele mai multe ori, un curent alternativ. După redresarea obișnuită a acestuia se obține un așa-numit curent pulsator, care are mereu același sens, dar variază periodic ca intensitate. Cînd există pulsații, intensitatea curentului în intervalul dintre semiperioade este egală cu zero și arcul se poate stinge cu ușurință.

Pulsațiile curentului pot fi micșorate cu ajutorul unui stabilizator. În cazul cel mai simplu se poate confecționa un stabilizator constînd din condensatoare și dintr-o bobină de șoc calculată pentru o putere de 1—2 kW (fig. 4). În loc de bobină de șoc se poate utiliza înfășurarea unui transformator cu putere corespunzătoare. Bateria de condensatoare electrolitice *1*, cu capacitatea de 1 000—2 000 μF, se conectează în paralel cu sursa de curent redresat, iar bobina de șoc *2* se conectează în serie după condensatoare. În consecință, variația curentului în timp va fi mai puțin bruscă. Un arc stabilizat în modul acesta se amorsează cu ușurință la curenți slabi.

Arcul de curent continuu este una dintre cele mai bune surse pentru analiza spectrală calitativă [5]. El se

Scanned with OKEN Scanner

remarcă prin marea sensibilitate a determinării majorității elementelor chimice. Liniile spectrale ale multor metale apar în arc chiar cînd conținutul lor în probă este de 10^{-4} sau de 10^{-6}%.

Arcul de curent continuu se folosește cu succes pentru analiza calitativă a diferitelor probe rău conducătoare de electricitate, în special pentru analiza materiilor prime minerale în studiile geologice. Această sursă este însă puțin stabilă și aproape nu se utilizează pentru determinări cantitative. Analiza spectrală cantitativă se face, de obicei, cu un arc de curent alternativ.

2. Arcul de curent alternativ

Arcul de curent alternativ se alimentează de la o rețea de 110—220 V și, de obicei, nu se amorsează singur [1]). Dacă se amorsează arcul printr-un mijloc oarecare, el se stinge în momentul schimbării polarității curentului, care are loc de 100 de ori pe secundă (în cazul unui curent electric cu frecvența de 50 Hz). Arderea neîntreruptă a arcului s-ar putea menține închizînd intervalul de descărcare de 100 ori pe secundă. În schema arcului de curent alternativ propusă de Svontițki [22], descărcarea are loc în urma străpungerii intervalului de descărcare (sau a așa-numitului interval analitic) cu ajutorul unei scîntei de înaltă tensiune și de mică putere. Această schemă de arc stă la baza generatoarelor sovietice de arc electric.

3. Generatoare de scîntei

Pentru analiza cantitativă a probelor de metale, adesea se folosesc generatoare de scîntei de înaltă tensiune. Schema lor electrică este mai simplă decît schema generatoarelor de arc.

Partea principală a unui generator de scîntei (fig. 5) este transformatorul de înaltă tensiune, care ridică tensiunea rețelei pînă la 12 000 V. În paralel cu înfășurarea secundară a acestui transformator este conectat condensa-

---

[1]) La presiunea atmosferică, pentru străpungerea electrică a unui strat de aer de 1 mm grosime între armăturile metalice este necesară o tensiune de circa 3 000 V.

Scanned with OKEN Scanner

torul *2* cu capacitate de 0,01—0,02 F. În cursul unei semiperioade a curentului alternativ, acest condensator se încarcă la tensiunea necesară pentru străpungerea de la sine a intervalului de descărcare *1* în lungime pînă la 3—4 mm. Descărcarea condensatorului are loc într-un interval de timp mult mai mic decît timpul de încărcare. Din cauza timpului scurt cît durează descărcarea, intensitatea ei atinge valori de sute de ori mai mari decît intensitatea medie a curentului consumat de generator.

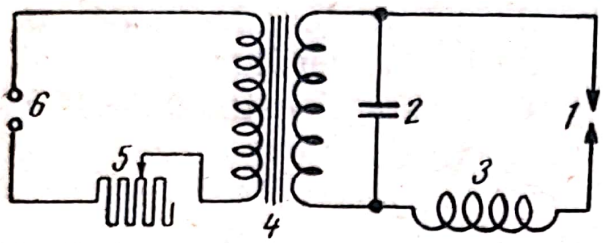


Fig.5. Schema electrică a unui generator de scîntei de înaltă tensiune (scîntei necomandabile): *1* — interval de descărcare sub formă de scînteie; *2* — capacitate; *3* — inductivitate; *4* — transformator; *5* — reostat; *6* — borne pentru rețeaua de curent alternativ.

Modificînd intensitatea curentului, lungimea intervalului de descărcare, mărimea capacității și a inductivității, se poate modifica considerabil regimul electric al descărcării sub formă de scîntei, de care depind condițiile de excitare, a spectrului în scînteie. Pe măsură ce se mărește capacitatea, de exemplu, crește energia fiecărei descărcări individuale sub formă de scîntei și se mărește intensitatea spectrului. Intensitatea spectrului crește și atunci cînd se mărește intensitatea curentului. Introducerea unei inductivități micșorează intensitatea liniilor spectrale ale scînteilor.

Generatorul IG-3. În schema descrisă mai înainte, a generatorului de scîntei de înaltă tensiune, tensiunea de străpungere a intervalului de descărcare depinde de numeroase cauze: lungimea intervalului de descărcare, materialul, forma și natura tratamentului electrozilor. Aceste neajunsuri sînt înlăturate în cazul așa-numitei scîntei de înaltă tensiune tip Raiski [25].

Schema electrică de principiu a acestui generator de scîntei (fig. 6) diferă de cea precedentă prin introducerea unui interval auxiliar (eclator) *5*. În afară de aceasta, în paralel cu intervalul analitic *1* se conectează o rezistență mare *2*. Cînd se încarcă condensatorul *3* la tensiunea necesară se produce străpungerea intervalului auxiliar *5*. Lungimea lui este constantă și, de aceea, străpungerea are loc la o diferență de potențial practic constantă la condensatoarele *3*. După străpungere, partea principală a căderii de

Scanned with OKEN Scanner

tensiune revine rezistenței 2 și intervalului analitic 1, a cărui lungime este puțin mai mică decît a intervalului eclatorului. Descărcarea electrică oscilatorie de înaltă frecvență trece prin intervalul dintre electrozi mai ușor decît prin rezistență.

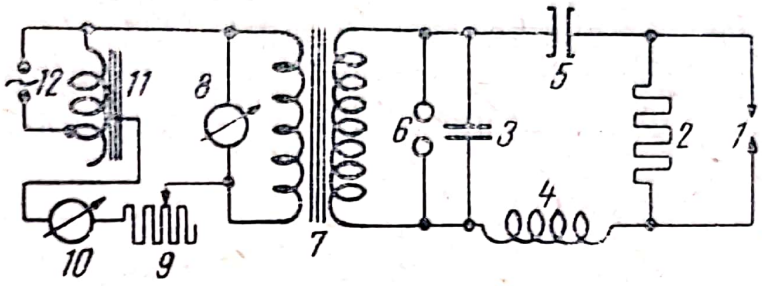


Fig. 6. Schema electrică de principiu a generatorului IG-3:
1 — interval de descărcare sub formă de scîntei; *2* — rezistență de șuntare; *3* — condensator; *4* — inductivitate; *5* — eclator; *6* — interval de descărcare de protecție; *7* — transformator; *8* — voltmetru; *9* — reostatul transformatorului; *10* — ampermetru; *11* — autotransformator; *12* — borne pentru rețeaua de curent alternativ.

În cazul schemei considerate, străpungerea intervalului analitic nu depinde practic de variația lungimii sale și de starea sa. Această schemă electrică stă la baza generatorului de scîntei IG-3 [1]).

Datorită posibilității largi de a se madifica regimul electric al generatorului de scîntei se reușește să se modifice în limite largi condițiile de excitare a spectrului.

Înainte de a se conecta generatorul la rețea trebuie să se verifice dacă este bine pus la pămînt și dacă eclatorul cu sfere este reglat bine (distanța dintre sfere trebuie să fie de 5,5 mm). Dacă distanța este mai mare, se poate produce străpungerea condensatoarelor de înaltă tensiune sau a conductoarelor de la înfășurarea secundară a transformatorului. Dacă intervalul de siguranță este prea mic, descărcarea se va produce între sfere, iar în intervalul analitic nu va mai avea loc nici o descărcare.

După conectarea generatorului se reglează curentul și tensiunea necesară (de obicei 220 V). Dacă este necesar să se obțină curenți de peste 2 A, trebuie mai întîi să se micșoreze intensitatea curentului în înfășurarea primară a transformatorului de scînteie și numai după aceea să se rotească comutatorul de curent în poziția „peste 2 A".

---

[1]) Generatorul IG-3 nu diferă, ca schemă electrică, de generatorul IG-2, care se fabrica mai înainte. Ca și generatorul IG-2, el nu produce paraziți în rețea și nici paraziți radiofonici.

Scanned with OKEN Scanner

4. Anexa pentru arc la generatorul de scîntei de înaltă tensiune

Folosirea anexei pentru arc permite să se obțină de la generatorul IG-3, în plus, regimuri de arc de curent alternativ, precum și de scîntei de joasă tensiune și de înaltă frecvență [26]. Schema electrică este dată în fig. 7.

Partea principală a anexei o formează transformatorul *7* fără miez, avînd două înfășurări cu un singur strat de spire. Înfășurarea primară a acestui transformator constă din 20 de spire de sîrmă de cupru cu diametrul de 1,5—2,0 mm. Diametrul spirelor este de 80 mm. Înfășurarea secundară constă din 80 de spire de sîrmă de cupru cu diametrul de 0,6—0,8 mm, iar diametrul spirelor este de 60 mm. Pentru lucrul cu curenți de mare intensitate se conectează în paralel două înfășurări secundare sau se mărește diametrul sîrmei înfășurării secundare la 1,5—2,0 mm. Între înfășurarea primară și cea secundară este necesară o izolație bună, formată din cîteva straturi de carton izolator și de pînză lăcuită îmbibată cu lac de bachelită. Pe tru a lucra cu anexă, generatorul IG-3 sau IG-2 se conectează după schemă și servește ca activator, care asigură străpungerea intervalului analitic de descărcare.

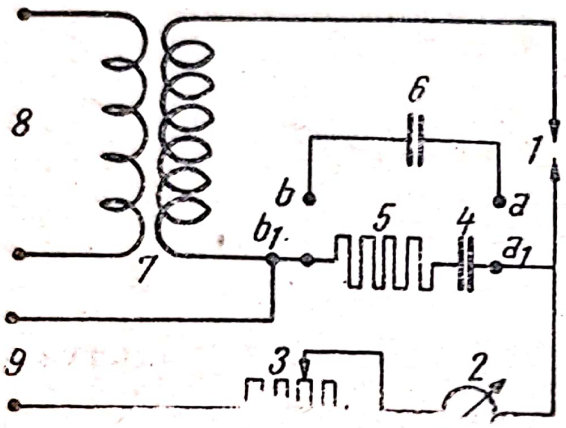


Fig. 7. Schema electrică a anexei pentru arc:
1 — intervalul analitic de descărcare; *2* — ampermetru; *3* — reostat; *4* — capacitate de blocaj; *5* — rezistență; *6* — capacitate pentru regimul de scînteie de joasă tensiune; *7* — transformator fără miez; *8* — borne pentru conectarea generatorului de scîntei de înaltă tensiune; *9* — borne pentru rețeaua de curent alternativ. Pentru conectarea anexei pentru arc în regim de scînteie de joasă tensiune se închid contactele aa_1 și bb_1.

Pentru obținerea arcului de curent alternativ, generatorul IG-3 se conectează în regimul următor: capacitatea de 0,005 μF, inductivitatea O, curentul în înfășurarea primară a transformatorului și tensiunea, minime. Conductoarele de înaltă tensiune ale generatorului de scîntei se conectează la înfășurarea primară a transformatorului fără miez. În paralel cu condensatorul de blocaj *4* se conec-

Scanned with OKEN Scanner

tează conductoarele care vin de la rețea, cu reostatul și ampermetrul. Pentru a obține un arc stabil la curenți de mică intensitate se conectează în serie cu condensatorul *4* o rezistență *5*, cu valoarea de 10—40 Ω. Scînteia de joasă tensiune se obține după aceeași schemă cu conexiuni ca și arcul, dar în paralel cu condensatorul de blocaj *4* se conectează o capacitate *6*, cu valoarea de 10—40 μF.

Pentru a obține scînteia de înaltă frecvență se deconectează circuitul de joasă tensiune al arcului. Modificînd regimul generatorului de scîntei de înaltă tensiune, se pot obține diferite regimuri de înaltă frecvență. Din punctul de vedere al stabilității regimurilor electrice, anexa pentru arc nu este inferioară regimurilor de arc și de scînteie corespunzătoare. Orice fabrică poate executa această anexă.

5. Alegerea sursei de lumină pentru analiza spectrală

La alegerea sursei de lumină pentru analiza spectrală trebuie să se aibă în vedere: posibilitatea de excitare în ea a elementelor care urmează să se determine; obținerea unei analize cu sensibilitate și viteză suficiente; influența diferiților factori asupra rezultatelor analizei, precum și atingerea preciziei necesare.

Posibilitatea de a efectua analiza spectrală folosindu-se sursa de lumină aleasă depinde de natura probei și de elementul care se analizează.

Într-un laborator special se ivește necesitatea de a se lucra cu probe solide, lichide și gazoase. Analiza probelor solide bune conducătoare de curent este posibilă atît cu ajutorul scînteii, cît și cu al arcului. Se recomandă ca probele rău conducătoare de curent să se analizeze cu ajutorul arcului. Pentru a determina compoziția probelor cu dimensiuni mici și a materialelor ușor fuzibile se folosește scînteia. Lichidele se analizează atît în arc cît și în scînteie. Analiza gazelor se face, de obicei, cu scînteie.

Liniile spectrale ale metalelor apar bine în arc și în scînteie. Spectrele halogenilor, sulfului, carbonului și ale altor elemente greu excitabile se obțin mai bine în scînteie [28].

Alegerea sursei de lumină mai depinde și de domeniul spectrului în care se lucrează. De exemplu, determinarea fosforului și a siliciului în domeniul vizibil se face mai

Scanned with OKEN Scanner

bine în scînteie. În domeniul ultraviolet al spectrului, siliciul și fosforul se analizează mai bine în arc.

De alegerea sursei de lumină depinde sensibilitatea analizei. De obicei, cînd se determină concentrații mici ale elementelor, sensibilitatea analizei este mai mare, dacă se folosește arcul. Elementele greu excitabile, însă, se determină mai bine în scînteie.

Dacă proba conține un procent mic dintr-un element, diferența de concentrație se observă mai ușor în arc. În cazul cînd concentrația elementelor în probă este ridicată, sensibilitatea în privința concentrației este mai mare, dacă se folosește ca sursă de lumină scînteia.

Rezultatele analizei spectrale depind adesea de structura probei, de forma combinațiilor chimice, de prezența impurităților în probă și așa mai departe. Prin alegerea judicioasă a sursei de lumină și a regimului ei, aceste influențe pot fi reduse considerabil.

Precizia analizei depinde de reproductibilitatea condițiilor electrice ale descărcării. De aceea, folosirea unor surse stabile de lumină este una dintre problemele cele mai importante ale analizei spectrale. În prezent, se fabrică generatoare cu mare stabilitate, în care comanda descărcărilor electrice se face cu ajutorul schemelor radiotehnice.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL II

Metode vizuale de analiză spectrală

În metodele vizuale de analiză spectrală, ca receptor al radiației elementelor de analizat servește ochiul observatorului. Pentru obținerea și observarea spectrelor se folosesc diferite tipuri de aparate, numite stiloscoape sau stilometre. Metodele vizuale sînt destul de simple și, în decurs de 1-2 luni, pot fi însușite perfect.

Pătrunderea pe scară largă a analizei spectrale vizuale în domeniul controlului și al studiului compoziției chimice a diferitelor materiale se explică prin expresivitatea și economicitatea ei. În 2—4 minute se pot determina calitativ, la stiloscop, 6—8 elemente pe care le conține o probă și se pot trage concluzii despre puritatea metalului, marca aliajului, sau despre natura mineralului descoperit.

Analiza cantitativă a unei probe pentru 3—4 elemente, cu ajutorul stilometrului, durează 7—10 min.

Stiloscoapele se folosesc pentru sortarea metalelor și a aliajelor la depozitele de metale, în secțiile de turnătorie, de forjare și de reparații mecanice ale uzinelor constructoare de mașini, de prelucrare a metalelor, precum și în laboratoarele institutelor de cercetări științifice. Metodele vizuale pot fi folosite în expedițiile de explorări geologice. Folosirea stilometrului are cele mai frumoase perspective în secțiile de turnătorie, pentru controlul metalelor în cursul elaborării șarjei.

Scanned with OKEN Scanner

1. Stiloscoape SL-11 și SL-10

Dintre diferitele tipuri de stiloscoape, în lucrarea de față se vor descrie pe scurt numai cele mai răspîndite modele de asemenea aparate: stiloscoapele staționare

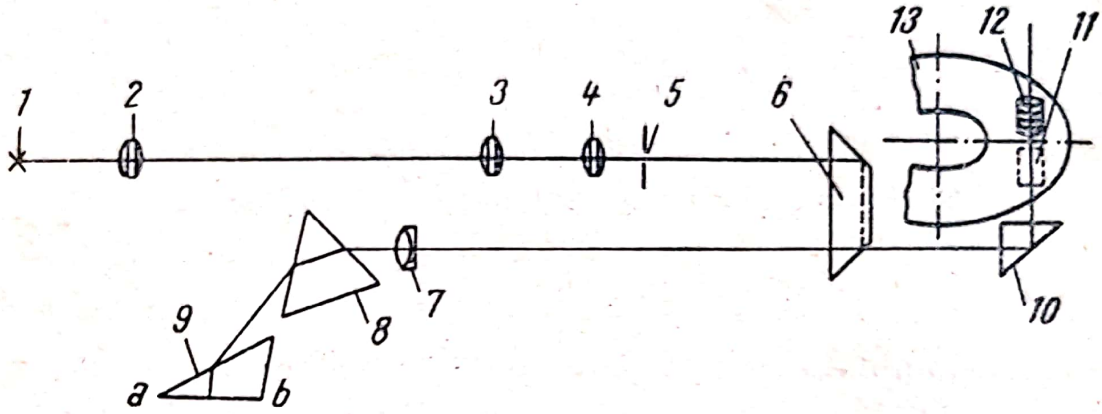


Fig. 8. Schema optică a stiloscopului SL-11:
1 — sursă de lumină; *2, 3, 4* — lentile condensoare; *5* — fanta spectrală a stiloscopului; *6*— prismă de reflexie totală; *7* — obiectiv; *8* și *9* — prisme dispersante; *ab* — fața argintată a prismei; *10* — prismă rotativă; *11* — oglindă; *12* — ocularul stiloscopului; *13* — pană fotometrică.

SL-11 și SL-10. Caracteristică pentru ele este trecerea de două ori a razei prin prismele de dispersie. Instrumentele optice de acest tip se numesc cu autocolimație. Stiloscoapele cu autocolimație separă bine liniile cu lungimi de undă apropiate.

În fig. 8 este dată schema optică a stiloscopului SL-11. Lumina de la arcul sau de la scînteia *1* este dirijată, cu ajutorul lentilelor *2*, *3* și *4*, asupra fantei *5* situată în focarul obiectivului *7*. Fascicolul de lumină al prismei de reflexie *6* este dirijat asupra obiectivului *7* și cade pe prismele de dispersie *8* și *9*.

Razele sînt reflectate de fața argintată *ab*, trec din nou prin prisme și prin obiectiv și apoi sînt dirijate, de prisma rotativă *10* și de oglinda *11*, la ocularul *12*. Pana fotometrică *13* are rolul să slăbească diferitele linii ale spectrului.

Partea optică a stiloscopului este închisă într-o carcasă separată *2* (fig. 9) și este fixată pe placa *6*, pe care este montată și măsuța *1*, pentru așezarea probelor de analizat. Drept al doilea electrod, numit electrod permanent, servește un disc de cupru electrolitic. Distanța dintre

electrozi se reglează prin deplasarea discului, în sus și în jos, cu ajutorul butonului *13*. Discul se rotește în jurul centrului său cu ajutorul manetei *12*.

Aducerea în cîmpul vizual al ocularului *4*, a porțiunii necesare a spectrului, se face prin rotirea butonului *5*,

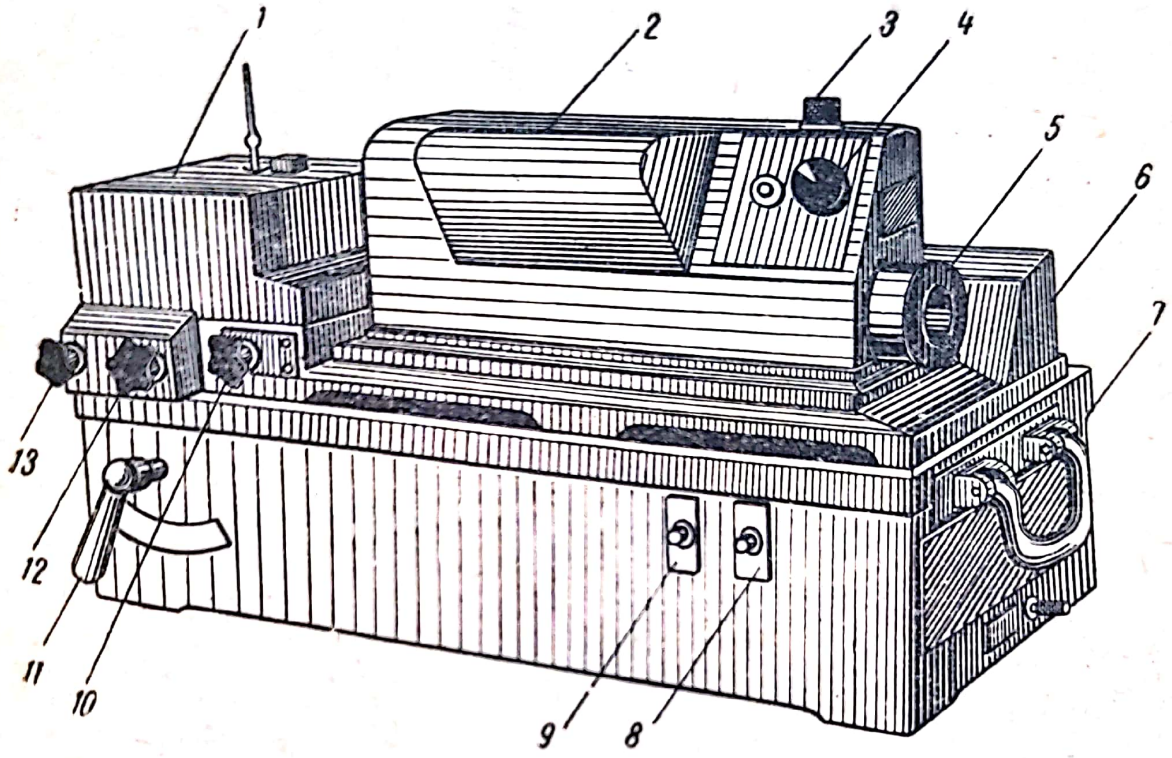


Fig.9. Aspectul exterior al stiloscopului SL-11 :

1 — măsuță pentru obiecte; *2* – corpul părții optice a stiloscopului ; *3* — buton pentru introducerea penei fotometrice ; *4* — ocular ; *5* — buton pentru rotirea prismelor de dispersie ; *6* — platou ; *7* — corpul generatorului de arc sau de scînteie ; *8* — comutator de curent ; *9* — întrerupător ; *10, 12, 13* — respectiv, manete pentru aducerea electrodului permanent în axa optică, pentru rotirea electrodului-disc și pentru deplasarea lui în sus și în jos ; *11* — manetă pentru punerea în funcțiune a regimului de arc sau de scînteie de joasă tensiune.

care rotește prismele. În același timp se produce și o reglare a obiectivului, datorită căreia se menține claritatea perfectă a spectrului.

Pana fotometrică se deplasează cu ajutorul butonului *3*. Diviziunile penei se citesc pe o scală vizibilă în cîmpul ocularului. Dacă este nevoie să se lucreze fără pană, ea se scoate tot cu butonul *3*.

Stiloscopul se livrează cu două oculare de schimb, cu puterea de mărire de 12,5 × și de 20 ×. Ocularul cu puterea de mărire mai mare se folosește la analiza probelor care dau spectre cu linii numeroase (oțel, aliaje cu nichel și cu wolfram etc.).

Scanned with OKEN Scanner

În partea inferioară a corpului stiloscopului se găsește generatorul *7*, care asigură obținerea arcului de curent alternativ și a scînteii de joasă tensiune. Trecerea de la un regim la altul se face prin comutarea butonului *11*. Schimbînd poziția comutatorului *8* se pot obține regi-

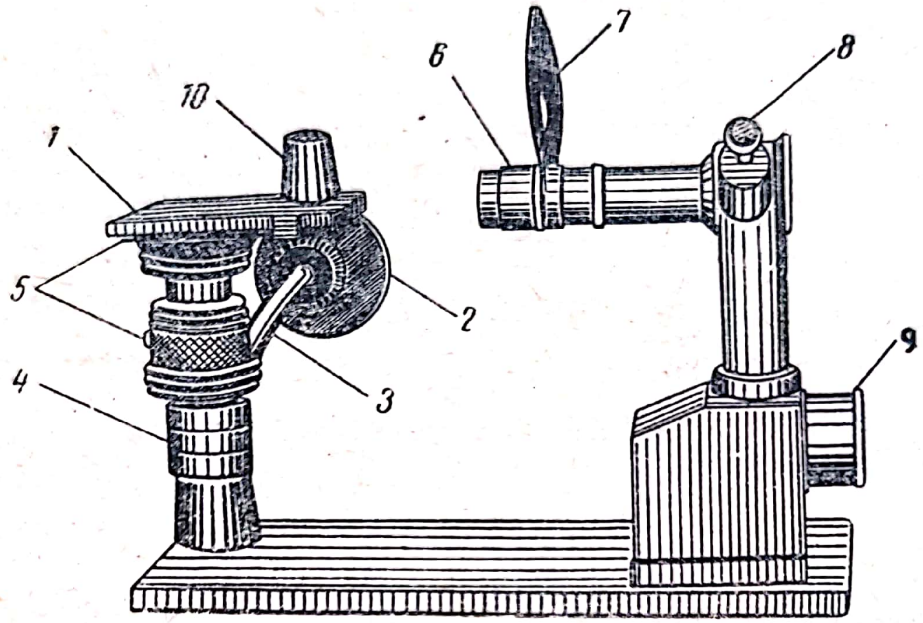


Fig. 10. Aspectul exterior al stiloscopului SL-10:
1 — măsuță pentru obiecte; *2* — electrod-disc; *3* — consolă cu suportul electrodului permanent; *4* — piuliță moletată pentru deplasarea consolei cu electrodul permanent; *5* — borne cu cui pentru conectarea conductoarelor care vin de la sursa de lumină; *6* — condensor; *7* — ecran pentru protecția observatorului contra radiațiilor ultraviolete; *8* — ocular; *9* — tambur pentru rotirea prismelor de dispersie; *10* — proba de analizat.

muri ale generatorului cu intensitatea curentului de 2 sau de 4 A.

Schema optică a stiloscopului SL-10 diferă întrucîtva de schema instrumentului SL-11: în loc de sistemul de iluminare cu trei lentile se folosește un singur condensor, iar pana fotometrică lipsește.

În fig. 10 este arătat aspectul exterior al stiloscopului SL-10. Proba *10*, care urmează să fie analizată, se fixează pe măsuța *1*. Electrodul permanent, împreună cu suportul de electrod *2* și cu consola de susținere *3*, se apropie de probă la distanța necesară prin rotirea piuliței *4*. Ca electrod permanent se poate folosi o vergea de metal. Ea se fixează într-un suport special. La bornele *5* se pot conecta firele care vin de la un generator standard de arc sau de scînteie. Lumina arcului (scînteii) este dirijată, de condensatorul *6*, spre fanta stiloscopului. Mersul mai departe al razei este același ca la stiloscopul SL-11.

Scanned with OKEN Scanner

2. Desciîrarea spectrului

Cînd sursa de lumină funcționează, în ocularul stiloscopului se poate observa un spectru. În acest spectru este ușor să se distingă mai multe linii de diferite culori. În tabela *1* sînt indicate limitele aproximative ale domeniilor colorate ale spectrului în lungimi de undă, exprimate în angströmi. Cunoașterea lungimilor de undă ale fiecăruia dintre aceste domenii ajută la orientarea în spectru și la alegerea porțiunii necesare pentru căutarea liniilor indicate în metodică. Numărul de linii din spectrul în arc sau în scînteie, poziția lor reciprocă și luminozitatea (intensitatea) lor depind, între altele, și de materialul electrodului. În cazul zincului nu se poate să nu atragă atenția trei linii intense în domeniul albastru al spectrului cu lungimi de undă de 4 680,1 ; 4 722,2 și 4 810,5 Å [1]). În domeniul portocaliu al spectrului, atomii zincului emit o linie intensă cu lungimea de undă de 6 362,3 Å .

Tabela 1

Limitele aproximative ale domeniilor colorate ale spectrului

Culoarea	Intervalul de lungimi de undă, Å
Violet	3 950—4 250
Indigo	4 250—4 550
Albastru	4 550—4 950
Verde	4 950—5 650
Galben	5 650—5 950
Portocaliu	5 950—6 400
Roșu	6 400—7 200

Dacă arcul arde între electrozi de cupru, în spectru se pot observa cu ușurință liniile verzi intense ale cuprului (5 105,5 ; 5 153,2 și 5 218,2 Å) și cîteva linii din domeniul indigoului, cu lungimile de undă de 4 651,1 ; 4 587,0 ; 4 530,8 ; 4 480,4 Å și așa mai departe.

Este util să se noteze diviziunile tamburului la sistemul de dispersie corespunzătoare poziției indicatorului pentru liniile zincului și cuprului enumerate mai sus. Aceasta va ajuta ulterior la orientarea în spectrele cu linii numeroase, în special în spectrul fierului.

În spectrul fierului se găsesc niște grupe de linii foarte caracteristice, care se disting prin poziția reciprocă,

[1]) În manualul de față, lungimile de undă ale liniilor se dau cu precizia de 0,1 Å.

Scanned with OKEN Scanner

prin intensitatea și precizia liniilor. Aceste grupe pot fi identificate în domeniul vizibil al spectrului fierului reprezentat în planșa anexată lucrării.

Examinînd această planșă observăm că, în domeniul de 6 400 Å, se găsesc două linii intense ale fierului, cu lungimi de undă de 6 393,6 și 6 400,0 Å. Pentru a le găsi în spectru se poate utiliza linia zincului din regiunea portocaliului ($\lambda = 6\,362{,}3$ Å) semnalată mai înainte. Se stabilește diviziunea tamburului corespunzătoare acestei linii. Punînd pe unul dintre electrozi puțină sare de zinc, va apărea o linie roșie intensă, ceea ce demonstrează că regiunea a fost corect aleasă. Liniile alese ale fierului vor fi vizibile la dreapta acestei linii. Se notează indicațiile tamburului corespunzătoare poziției indicatorului așezat pe una dintre ele.

Prin compararea treptată a planșei cu spectrul observat se continuă descifrarea spre lungimile de undă scurte. Se va lucra numai, sau pe cît posibil, cu liniile cele mai intense. În porțiunea spectrului cuprinsă între 6 246 și 6 020 Å atrag atenția opt linii intense. În domeniul galbenului se găsește cu ușurință dubletul sodiului (Na I 5 896 și Na I 5 890 Å), care apare cu intensitate mare cînd se introduc în sursă cristale mici de sare de bucătărie.

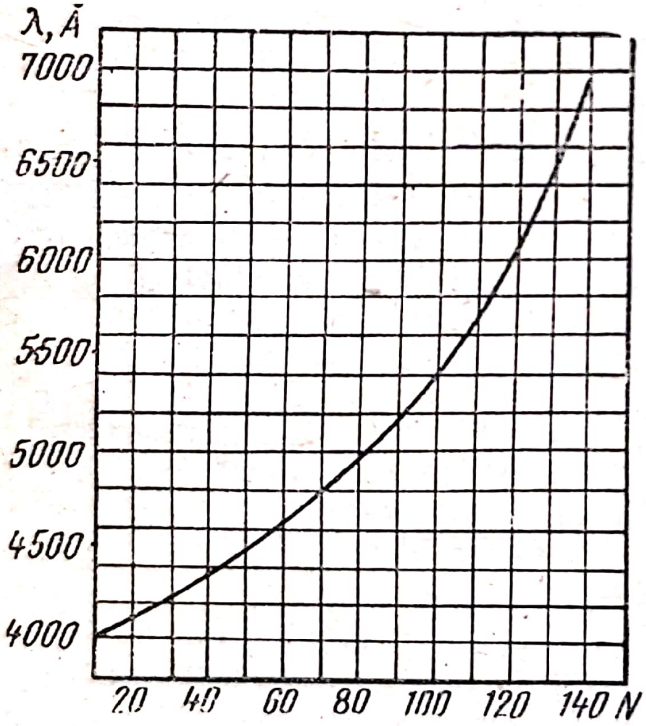


Fig. 11. Curba de dispersie a unui stiloscop.

În domeniul verdelui, spectrul fierului se descifrează fără dificultate, deoarece există mai multe grupe constînd din 3—4 linii intense (5 371—5 365 Å, 5 434—5 424 Å, 5 273—5 264 Å și așa mai departe). În cazul analizelor vizuale, un interes deosebit prezintă spectrul pînă la 4 200 Å. În domeniul 4 200—4 300 Å se găsesc circa zece linii foarte intense ale fierului.

Scanned with OKEN Scanner

În cursul studiului spectrului, la intervale de 50—100 Å, se notează diviziunile tamburului corespunzătoare pozițiilor indicatorului pe liniile caracteristice. Pentru obținerea unor indicații neechivoce pe scala tamburului, acesta trebuie să fie rotit în același sens.

Legătura dintre indicațiile tamburului și lungimea de undă a liniilor se poate reprezenta grafic (fig. 11). Curba dată în această figură, numită curbă de dispersie, înlesnește, în primul stadiu al lucrării, găsirea porțiunii necesare a spectrului și a diferitelor linii. Pentru fiecare stiloscop se construiește o curbă de dispersie proprie. În scopul măririi preciziei citirilor pe curba de dispersie, ea trebuie să fie construită pe hîrtie milimetrică la scară mare. Este de dorit ca, pe axa lungimilor de undă, distanța de 1 mm să corespundă la 5 Å. Pe axa diviziunilor tamburului se pot lua cîte 2 mm pentru fiecare diviziune.

3. Descrierea metodelor vizuale de analiză spectrală

Analiza calitativă. În planșa alăturată a spectrului fierului se remarcă cîteva linii ale cromului și manganului. Apariția acestor linii în spectru se explică prin existența acestor impurități în oțelul folosit ca electrozi. Studiind spectrele celor mai diferite materiale se pot descoperi liniile elementelor care intră în compoziția lor.

Fiecare element chimic are o serie de linii spectrale de anumite lungimi de undă, care sînt caracteristice numai lui. Lungimile de undă ale liniilor spectrale sînt indicate în tabele speciale [14]. Procedeul general al analizei spectrale calitative constă în determinarea lungimilor de undă ale liniilor descoperite și în identificarea lor cu datele din tabele.

Lungimea de undă a unei linii poate fi determinată în mod aproximativ prin construirea, în prealabil, a curbei de dispersie a stiloscopului. În acest scop se aduce linia respectivă în dreptul indicatorului și se citește diviziunea tamburului. Repetînd această operație de 3—4 ori se găsește, pe baza valorii medii a indicațiilor tamburului, cu ajutorul curbei de dispersie, lungimea de undă corespunzătoare. Eroarea de determinare a lungimii de undă pe baza curbei de dispersie este, de obicei, de cîțiva angströmi. Aceasta îngreunează uneori compararea datelor obținute

Scanned with OKEN Scanner

cu datele din tabele; din această cauză nu se poate stabili fără echivoc, cărui element îi aparține linia descoperită.

Un rezultat mai sigur se obține prin măsurarea lungimii de undă după metoda interpolării vizuale. În fig. 12 sînt comparate aceleași porțiuni ale spectrelor fontei *I* și

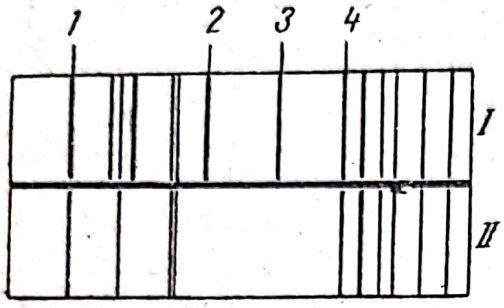


Fig. 12. Porțiune din spectrele fontei (I) și fierului (II) din domeniul roșului.

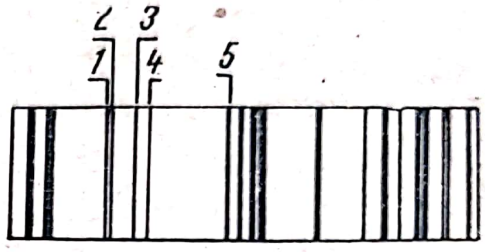


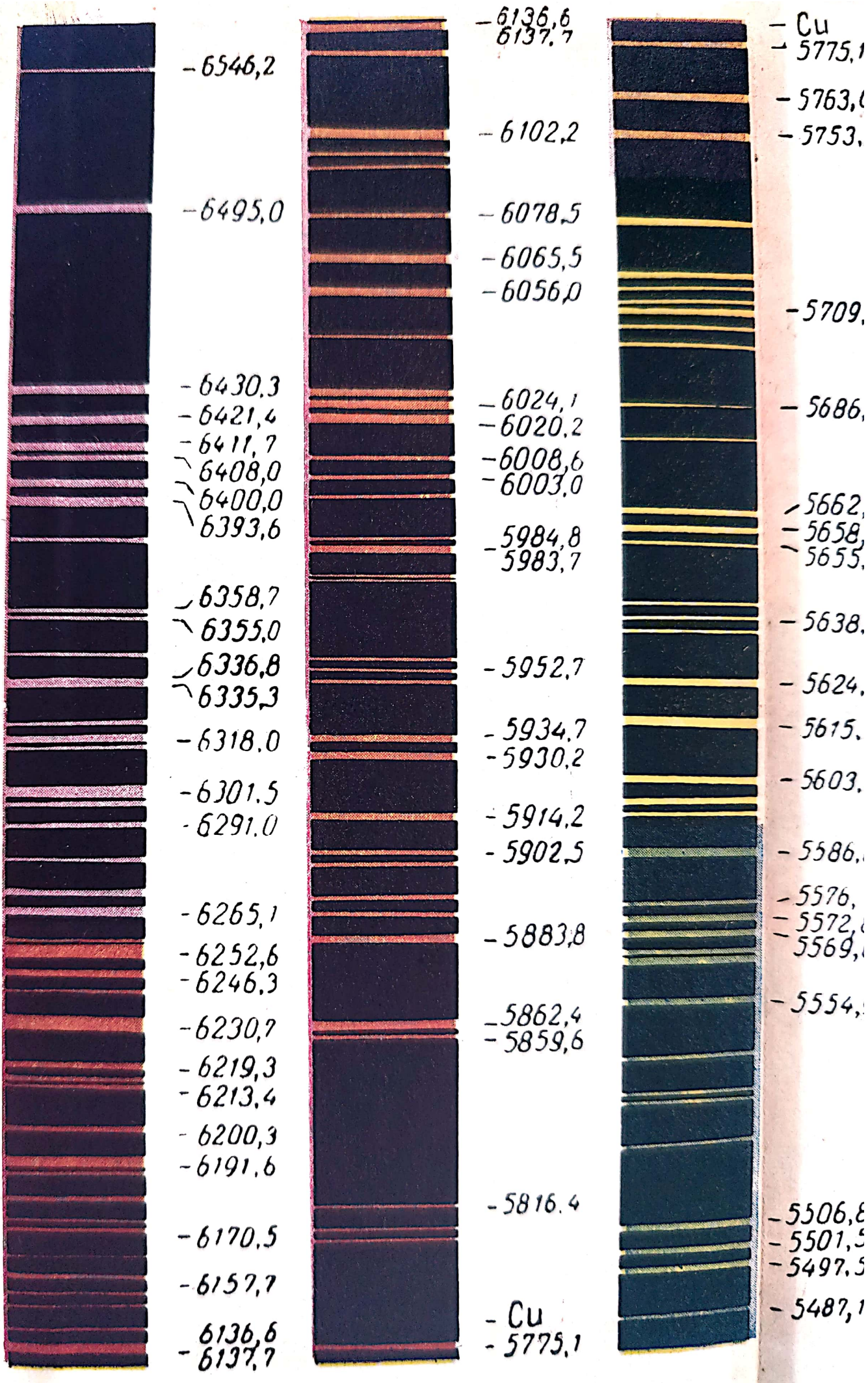
Fig. 13. Porțiune din spectrul oțelului în domeniul verdelui.

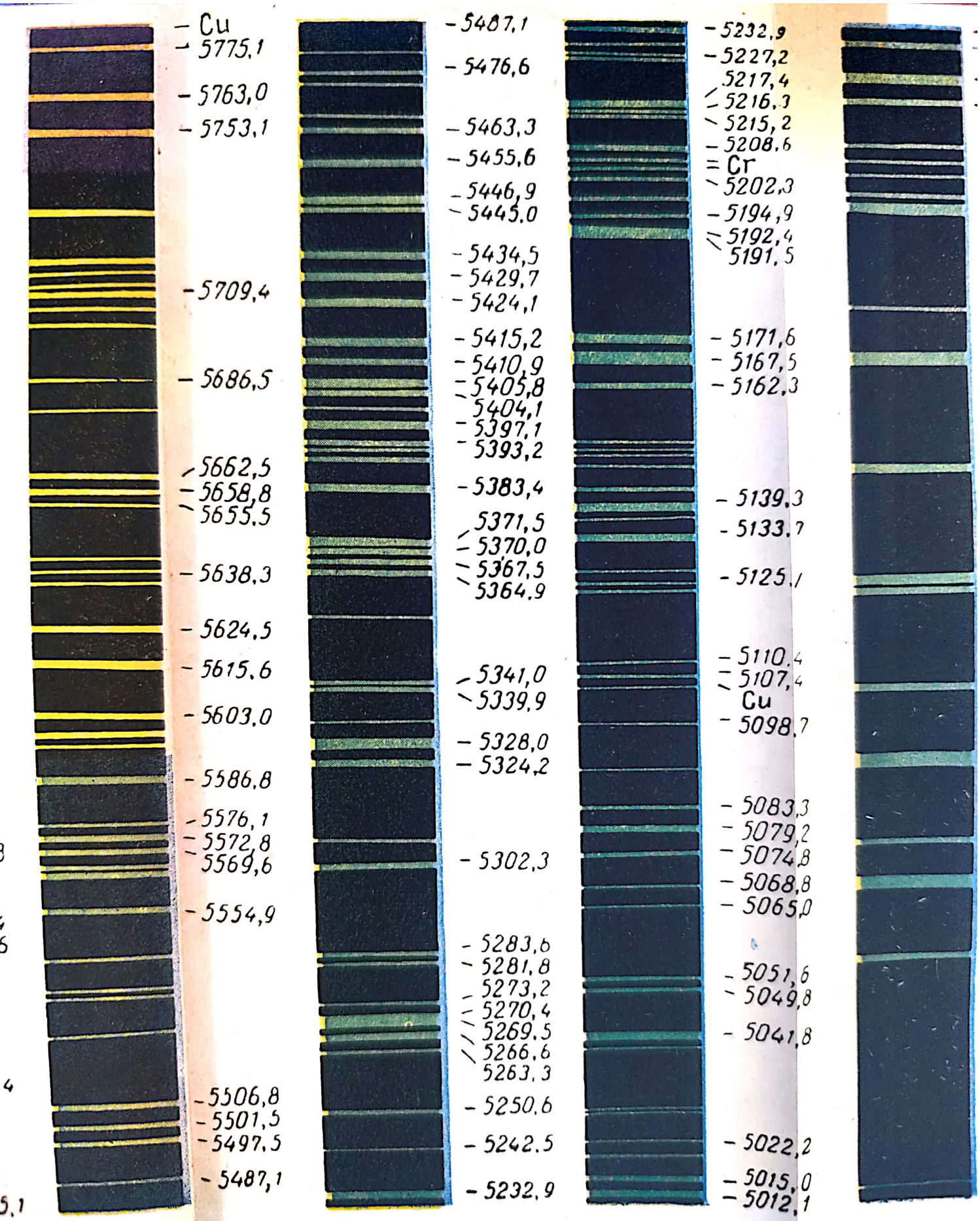
fierului *II*. În spectrul fontei apar două linii suplimentare. Linia *2* împarte aproximativ în părți egale intervalul dintre liniile *1* (λ=6 301,5 Å) și *4* (λ=6 393,6 Å) ale fierului, ale căror lungimi de undă diferă cu 92,1 Å. Evident că lungimea de undă a liniei *2* este mai mare decît a liniei *1* cu jumătate din intervalul menționat și este egală cu 6 347,5 Å. Din tabelele de linii spectrale reiese că în această regiune se găsește linia siliciului Si II 6 347,0 Å. Celelalte elemente care intră în compoziția siliciului (crom, nichel, mangan, cupru) nu emit linii cu această lungime de undă.

Considerînd cunoscute liniile *2* și *4*, se obține în mod similar, pentru linia *3*, lungimea de undă 6 370,3 Å, ceea ce este aproape de linia Si II 6 371,1 Å, indicată în tabelele de linii spectrale. Descoperirea celei de-a doua linii a siliciului confirmă concluzia inițială că linia cu lungimea de undă de 6 347,5 Å, măsurată mai înainte, aparține tot siliciului.

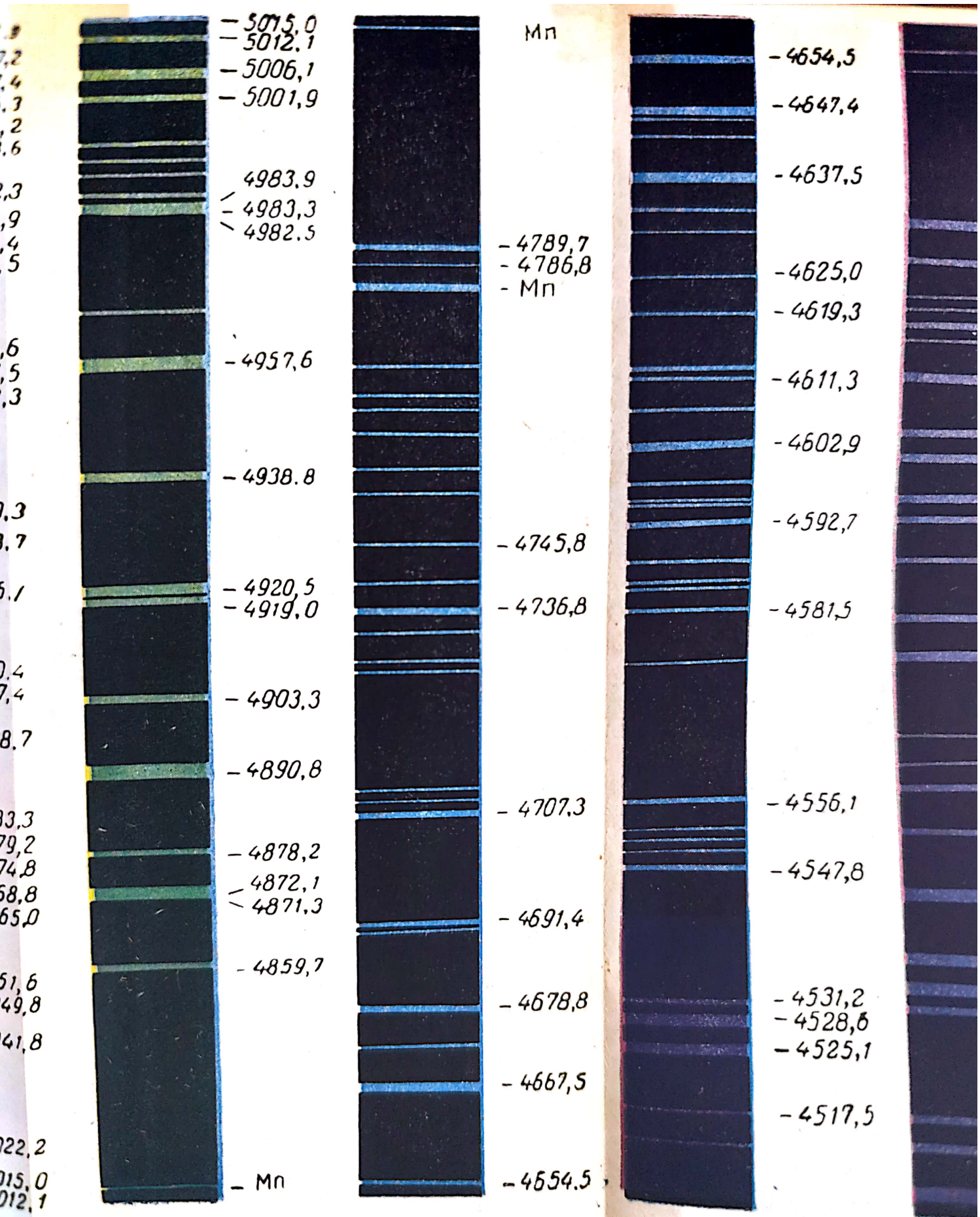
În exemplul examinat, liniile se găsesc la distanță mare una de alta și se află în domeniul roșu, unde dispersia aparatului este redusă (cap. III, §1). În domeniul violet și indigo al spectrului, cînd se aleg liniile fierului apropiate de linia căutată, se poate ca eroarea să fie de cîteva ori mai mică.

Adesea nu se reușește să se găsească în spectru linii ale fierului egal de depărtate de linia necunoscută. În ast-


6546,2
6495,0
6430,3
6421,4
6411,7
6408,0
6400,0
6393,6
6358,7
6355,0
6336,8
6335,3
6318,0
6301,5
6291,0
6265,1
6252,6
6246,3
6230,7
6219,3
6213,4
6200,3
6191,6
6170,5
6157,7
6136,6
6137,7
6136,6
6137,7
6102,2
6078,5
6065,5
6056,0
6024,1
6020,2
6008,6
6003,0
5984,8
5983,7
5952,7
5934,7
5930,2
5914,2
5902,5
5883,8
5862,4
5859,6
5816,4
Cu
5775,1
Cu
5775,1
5763,
5753,
5709,
5686,
5662,
5658,
5655,
5638,
5624,
5615,
5603,
5586,
5576,
5572,
5569,
5554,
5506,8
5501,5
5497,5
5487,1

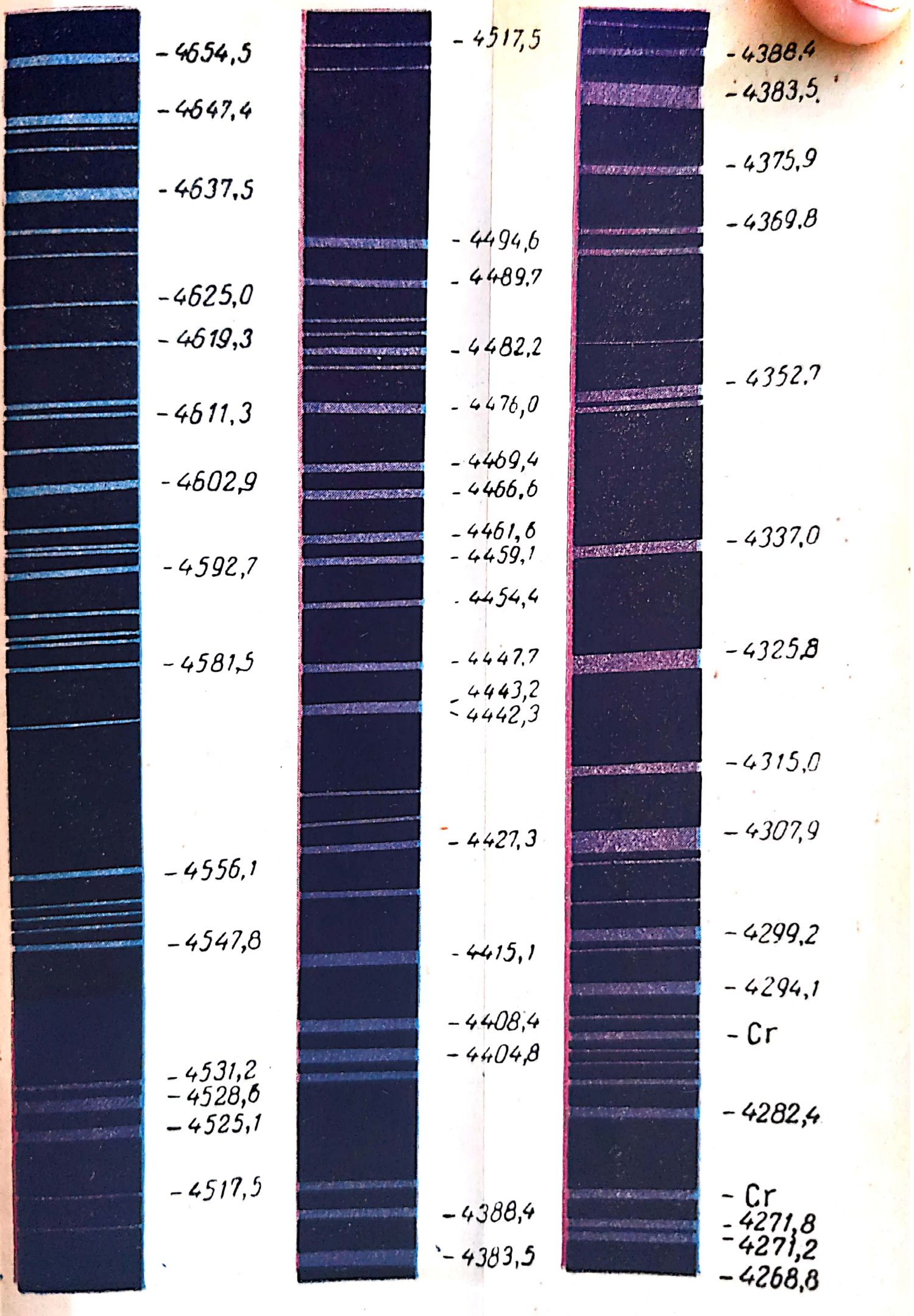


Fotografia spectrului în arc al fierului în



...ul în arc al fierului în domeniul vizibil.

Scanned with OKEN Scanner



Scanned with OKEN Scanner

fel de cazuri se poate împărți intervalul în rapoartele 1 :2, 1 : 4, 2 : 3 etc.

În fig. 13 este redată o porțiune din spectrul oțelului. Liniile *3* și *4* lipsesc în spectrul fierului (v. planșa spectrului fierului). Se ia ca linii cunoscute liniile *1* (λ 5 339,9 Å) și *5* (λ = 5 364,9 Å) ale fierului cu diferența de 25,0 Å între lungimile de undă. Distanța dintre liniile *1* și *3* este egală cu aproximativ $^1/_4$ din intervalul dintre liniile alese ale fierului. Acestei distanțe îi corespund 25,0 Å : 4 ≈ 6,2 Å. Adăugînd acest supliment la lungimea de undă a liniei *1*, se obține valoarea lungimii de undă a liniei *3*, adică λ_3 = 5 346,1 Å

E ușor de observat că linia *4* împarte intervalul dintre aceleași linii ale fierului în raportul 1 : 3. Se găsește lungimea ei de undă, dacă la λ = 5 339,9 Å se adaugă $^1/_3$ din intervalul de 25,0 Å dintre lungimile de undă, adică : λ_4 = 5 348,2 Å. Comparînd valorile astfel obținute cu cele din tabelă, se observă că liniile descoperite aparțin cromului. Valorile lungimilor de undă date în tabele sînt egale, respectiv, cu 5 345,8 și 5 348,3 Å.

Pentru mai multă siguranță dacă o linie aparține unui element oarecare, este bine să se examineze spectrul probelor cu compoziția simplă, care conține elementul respectiv. Drept astfel de probe se pot lua metale pure, săruri ale elementelor chimice, aliaje binare etc.

Cînd se studiază pulberi și soluții, cum și aliaje pe bază de cupru, nichel, aluminiu sau alte metale, se poate folosi ca scală a lungimilor de undă spectrul fierului. De aceea este indicat să se utilizeze un electrod permanent de fier sau să se recurgă la metoda fixării poziției liniei elementului căutat. În cazul din urmă se aduce linia descoperită în spectrul probei în dreptul indicatorului și, fără a se mișca tamburul se aprinde arcul dintre electrozii de fier. Poziția indicatorului și, prin urmare, și lungimea de undă a liniilor care interesează, se determină prin metoda vizuală a interpolării, ca în exemplele de mai sus.

Analiza calitativă vizuală poate fi utilizată pentru determinarea majorității elementelor chimice în diferitele probe de metale, aliaje, minereuri, minerale etc. În afară de aceasta, pentru alegerea metodelor cantitative de analiză chimică sau spectrală este important să se cunoască

Scanned with OKEN Scanner

în prealabil compoziția calitativă a probelor. Această problemă poate fi rezolvată absolut perfect cu ajutorul stiloscopului.

La analiza calitativă trebuie să se caute în spectru, în primul rînd, liniile cele mai sensibile ale elementelor care interesează. Aceste linii sînt indicate în tabela 2. Alături de linia elementului este indicată intensitatea ei aproximativă în arc și în scînteie, exprimată în sistemul de 1 000 unități convenționale. Cu cît linia unui element dat este mai intensă, cu atît intensitatea ei se exprimă printr-un număr mai mare de unități. Din tabelă rezultă că, în domeniul accesibil înregistrării vizuale a spectrului, se găsesc liniile sensibile ale elementelor alcaline și alcalino-pămîntoase, ale vanadiului, wolframului, galiului, indiului, fierului, manganului, cuprului, plumbului, titanului, cromului și zincului. Pentru a se stabili prezența în probă a fiecăruia dintre aceste elemente este indicat să se folosească metode vizuale de analiză spectrală, care sînt ușor de efectuat și nu necesită aparatură complicată și reactivi chimici [1]).

Analiza calitativă poate fi folosită în uzine pentru sortarea oțelurilor carbon și aliate, a bronzurilor, alămurilor și a altor aliaje, care se deosebesc prin prezența unor diferite elemente. În acest caz este suficient să se constate prezența liniilor acestor elemente în spectru și, uneori, să se facă o apreciere foarte grosieră a intensității lor. De exemplu, în oțelurile carbon, concentrația cromului nu depășește de obicei, 0,35% și în spectru apar numai cele mai intense linii ale cromului, indicate în tabela 2. În spectrul oțelului cu crom, aceste linii sînt neobișnuit de intense. În afară de aceasta, se observă o serie de alte linii intense ale cromului (5 345,8 ; 5 348,3 ; 5 409,8 Å și altele).

În mod analog se pot deosebi bronzurile, luîndu-se ca punct de orientare prezența liniei 5 005,4 Å a plumbului în spectru. E ușor de deosebit alama simplă de bronzul care nu conține staniu, după intensitatea liniilor zincului. Conținutul în zinc al alămurilor este mult mai ridicat și, prin urmare, liniile respective vor fi mai intense.

---

[1]) Dacă este necesar să se facă o analiză calitativă completă, trebuie să se dea preferință analizei spectrografice, care permite ca, pe baza unei singure spectrograme, să se stabilească prezența unui mare număr de elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2

Liniile sensibile ale elementelor celor mai răspîndite

Denumirea elementului	Lungimile de undă ale liniilor Å	Intensitatea în arc	Intensitatea în scînteie	Lungimile de undă ale liniilor parazite Å
Al	3961,5	3000	2000	
	3944,0	2000	1000	
	3092,7	1000 R	1000 R	
	3082,2	800 R	800 R	
Ba	5535,6	1000 R	200 R	Mo 5533,0
	4554,0	1000 R	200 R	
	3071,6	100 R	50 R	
	2335,3	60 R	100 R	
Be	2650,8	25	—	
	2348,6	2000 R	50	
B	2497,7	500	400	
	2496,8	300	300	
V	4384,7	125 R	125 R	Cr 4385,0
	4379,2	200 R	200 R	
	3185,4	500 R	400 R	
	3184,0	500 R	400 R	
	3110,7	70	300 R	
	3102,3	70	300 R	Ni 3101,6
Bi	4722,6	1000	100	Zn 4722,2 ; Ti 4722,6
	3067,7	3000 R	2000	Sn 3067,8 ; Fe 3067,2
	2898,0	500 R	500 R	Mn 2898,0 ; Nb 2897,8
W	4302,1	60	60	Fe 4294,1
	4294,6	50	50	
	2947,0	20	18	
	2866,1	15	10	
Ga	4172,1	2000 R	1000 R	Fe 4172,1
	4033,0	1000 R	500 R	Mn 4033,1
	2943,6	10	20 R	Ni 2943,9 ; Fe 2943,6
Hf	4093,2	25	20	Co 4092,4
	2820,2	40	100	
	2641,4	40	125	Th 2641,5
Ge	4226,6	200	50	Ca 4226,7
	3039,1	1000	1000	Fe 3039,3 ; In 3039,4
	2691,3	25	15	
	2651,2	40	20	Fe 2651,7

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2 (continuare)

Denumirea elementului	Lungimile de undă ale liniilor Å	Intensitatea în arc	Intensitatea în scînteie	Lungimile de undă ale liniilor parazite Å
Fe	4404,8	1000	700	
	4383,5	1000	800	
	4307,9	1000 R	800 R	
	3719,9	1000 R	700	
	3020,6	1000 R	600 R	
	2599,4	1000	1000	
Au	6278,2	700	20	
	5837,4	400	10	
	2676,0	250 R	100	W. 2675,9 ; Co 2676,0
	2428,0	400 R	100	Pt 2428,0 ; Cr 2428,1
In	4511,3	5000 R	4000 R	
	4101,8	2000 R	1000 R	
	3256,1	1500 R	600 R	Mn 3256,1
	3039,4	1000 R	500 R	Ge 3039,1 ; Fe 3039,3
Ir	3220,8	100	30	
	2924,8	25	15	
Cd	6438,5	2000	1000	
	4799,9	300	300	
	3261,1	300	300	Fe 3261,3
	2288,0	1500 R	300 R	As 2288,1
K	7699,0	5000 R	200	
	7664,9	9000 R	400	
	4047,2	400	200	
	4044,1	800	400	
	3447,7	100 R	75 R	
	3446,7	150 R	100 R	
Ca	4226,7	500 R	50 R	
	3968,5	500 R	500 R	
	3933,7	600 R	600 R	
	3179,3	100	400	
	3158,9	100	300	
Co	4813,5	1000	6	
	4121,3	1000 R	25	Fe 4121,8
	3453,5	3000 R	200	Ni 3452,9 ; Cr. 3453,3 ; Cr 3453,7
	3449,2	500 R	125	
	2286,2	40	300	

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2 (continuare)

Denumirea elementului	Lungimile de undă ale liniilor Å	Intensitatea		Lungimile de undă ale liniilor parazite Å
		în arc	în scînteie	
Si	3905,5	20	15	
	2881,6	500	400	
	2516,1	500	500	
Li	6707,8	3000 R	200	
	6103,6	2000 R	300	
	3232,6	1000 R	500	W 3232,7 ; Sb 3232,5
	2741,3	200	—	
Mg	5183,6	500	300	
	5172,7	200	100	
	2852,1	300 R	100 R	Na 2852,8 ; Fe 2851,8
	2795,5	150	300	Fe 2795,5
Mn	4823,5	400	80	
	4033,1	400 R	20	
	4030,8	500 R	20	
	2949,2	100	30	
	2933,1	80	15	
	2801,1	600 R	60	Zn 2800,9
Cu	5218,2	700	—	
	5153,2	600	—	
	5105,5	500	—	
	3274,0	3000 R	1500 R	
	3247,5	5000 R	2000 R	
	2961,2	350	300	
	2136,0	25	500	
Mo	5533,0	200	100	
	3798,2	1000 R	1000 R	
	3170,3	1000 R	25 R	
	2816,2	200	300	Al 2816,2
As	2349,8	250 R	18	
	2288,1	250 R	5	Cd 2288,0
Na	5895,9	5000 R	500 R	
	5890,0	9000 R	1000 R	
	3302,3	600 R	300 R	Zn 3302,6
	2852,8	100 R	20	Mg 2852,1
Ni	4714,4	1000	8	
	4401,6	1000	30	
	3414,8	1000 R	50	Co 3414,7 ;
	3050,8	1000 R	—	V 3050,9 ; Co 3050,9

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2 (continuare)

Denumirea elementului	Lungimile de undă ale liniilor Å	Intensitatea		Lungimile de undă ale liniilor parazite Å
		în arc	în scînteie	
Nb	4079,7	500	200	
	4058,9	1000	400	Pb 4057,8
	3094,2	100	1000	Al 3092,7; Cu 3094,0
	2927,8	200	800 R	
Sn	4524,7	500	50	
	4511,3	200	—	
	3175,0	500	400	In 4511,3
	2840,0	300 R	300 R	Fe 3175,4
	2421,7	150 R	200 R	Cr 2840,0; Mn 2840,0
Pt	4442,6	800	25	Fe 4442,3
	4118,7	400	10	Co 4118,8; Fe 4118,5
	3064,7	2000 R	300 R	Ni 3064,6
	2929,8	800 R	200	
	2659,5	2000 R	500 R	
Hg	4358,4	3000	500	
	2536,5	2000 R	1000 R	Co 2536,0
Rb	7800,2	9000 R	—	
	4201,9	2000	500	Banda CN
Pb	4057,8	2000 R	300 R	
	2833,1	500 R	80 R	
	2802,0	250 R	100	
Ag	5465,5	1000 R	500 R	
	5209,1	1500 R	1000 R	Cr 5208,4
	3382,9	1000 R	700 R	Sb 3383,1
	3280,7	2000 R	1000 R	Mn 3280,8; Fe 3280,3
Sr	4832,1	200	8	
	4607,3	1000 R	50 R	
	3464,5	200	200	Banda CN
	3380,7	150	200	Ni 3380,6; Fe 3380,1
Sb	2877,9	250	150	
	2598,1	200	100	Fe 2598,4
	2528,5	300 R	200	Si 2528,5
Tl	5350,5	5000 R	2000 R	
	3229,8	2000 R	800 R	Fe 3230,2
	2918,3	400 R	200 R	Fe 2918,4
Ta	3311,2	300	70	
	2714,7	200	8	

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 2 (continuare)

Denumirea elementului	Lungimile de unda ale liniilor Å	Intensitatea		Lungimile de undă ale liniilor parazite Å
		în arc	în scînteie	
Ti	4991,1	200	100	
	4981,7	300	125	
	3372,8	80	400 R	
	3349,0	125	800 R	
	3088.0	70	500 R	Cu 3088,1
C	4267,3	—	500	
	4267.0	—	350	
	2478,6	400	400	Fe 2478,6
	2296,9	—	200	Ni 2297,1
P	2554.9	60	20	
	2553 3	80	20	Fe 2553,2
	2535.7	100	30	Fe 2535,6
	2534,0	50	20	
Cr	5208 4	500 R	100	
	5206,0	500 R	200	
	4274.8	4000 R	800 R	
	4254.4	5000 R	1000 R	
	3593,5	500 R	400 R	
	3014,8	300 R	100	
Cs	4593.2	1000 R	50	V 4594,1 ; Fe 4592,7
	4555.4	2000 R	100	Ti 4555,5 ; Fe 4556,1 ; Ba 4554,0
Ce	4137.6	25	12	
	3221 2	50	8	
	3063,0	40	10	Cu 3063,4
Zn	6362,3	1000	500	
	4810.5	400	300	
	4722,2	400	300	Bi 4722,6
	3345.0	800	300	Ca 3344,5 ; Mo 3344,7
	3302.6	800	300	Na 3302,3
	2138.6	800 R	500	Cu 2138,5 ; Fe 2138,6
Zr	4772,3	100	—	
	4687,8	125	—	
	3438,2	250	200	Fe 3437,0
	2722.6	50	50	

Observație. Simbolul R arată că linia respectivă este absorbită sensibil de sursa de lumină. Aceste linii (reabsorbite) au sensibilitate mică de concentrație, cînd elementul este conținut în cantități mari. In cazul concentrațiilor mari ale elementului, multe dintre aceste linii au o lacună în punctul de intensitate maximă.

Scanned with OKEN Scanner

Analiza semicantitativă. La baza metodelor cantitative de analiză stă variația intensității liniilor spectrale în funcție de concentrația elementului în probă. De aceea, pentru determinarea concentrației unui element în proba supusă analizei este necesar să se măsoare intensitatea uneia dintre liniile sale. Prin metode vizuale este imposibil să se rezolve această problemă, deoarece observatorul nu are un sistem obiectiv de citire a valorilor. Diferiții observatori nu ar putea să compare rezultatele lor, deoarece ochii diferitelor persoane nu percep în mod identic luminozitatea în același domeniu al spectrului.

Intensitatea unei linii spectrale poate fi apreciată mai precis prin compararea ei cu o altă linie. De obicei se iau ca linii de comparație liniile elementului de bază al probei. Necesitatea de a recurge la linii de comparație este dictată și de faptul că intensitatea absolută a spectrului suferă variații mari din mai multe cauze, între care un rol primordial îl au modul și gradul de excitare a probei în sursa de lumină. Aceste variații sînt provocate de încălzirea probelor în cursul lucrului, de abaterile posibile de la forma adoptată la prelucrarea lor, de variațiile tensiunii rețelei și așa mai departe. Cauzele enumerate aici influențează mai puțin intensitatea relativă a liniilor.

Liniile elementului de analiză și ale elementului de bază alese pentru comparație se numesc perechi analitice. Pentru ca raportul dintre intensitățile lor să fie mai stabil, trebuie să se formeze perechi analitice din linii cu energii de excitare apropiate. Astfel de linii se numesc linii omologe, iar metoda prin care ele se folosesc pentru analiză a primit denumirea de metoda perechilor omologe.

Pentru lămurirea principiului analizei spectrale la stiloscop servește fig. 14. Dacă un oțel conține 0,5% crom, linia *8* este egală, ca intensitate, cu linia *4* a fierului, iar linia *7* este mult mai slabă decît linia *5*. Cînd în aliaj intră 1% crom, se observă egalitatea intensității liniilor *7* și *5* ($7 = 5$). Dacă concentrația cromului este de 4%, linia *7* este vădit mai luminoasă decît linia *6* ($7 \gg 6$), iar intensitățile liniilor *8* și *6* sînt apropiate una de alta. Atunci se obține indicele: $7 \gg 6$, $8 \leqslant 6$. Făcînd o astfel de evaluare a perechilor analitice pentru probe cu compoziția cunoscută, se poate obține o serie de indici analitici pentru determinarea nu numai a cromului, ci și a altor elemente.

Scanned with OKEN Scanner

Aşadar, analiza oricăror aliaje la stiloscop se face pe principiul comparării intensităţilor liniilor elementului care urmează să se determine şi ale elementului de bază. Precizia analizei depinde în mare măsură de alegerea acestor linii. Este de dorit ca, pentru diferitele concentraţii ale elementului care se determină, să se aleagă pe cît posibil perechi analitice de linii aproximativ de aceeaşi intensitate. Este indicat să se compare astfel de linii, deoarece ochiul omenesc percepe fără dificultate egalitatea intensităţilor lor; deci evaluarea concentraţiilor elementului poate fi făcută mai precis.

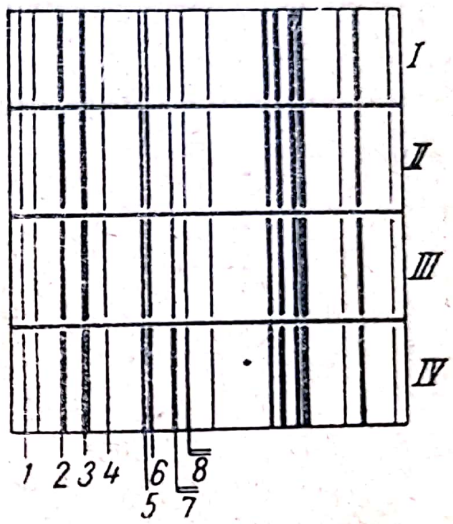


Fig. 14. Variaţia intensităţii relative a liniilor cromului şi fierului în funcţie de conţinutul de crom al probelor:
I — porţiunea spectrului fierului pur; *II-IV* — aceleaşi porţiuni ale spectrului oţelurilor cu conţinut de 0,5, 1 şi 4—5% Cr.

Dacă, de exemplu, linia analizată este mult mai intensă decît linia de comparaţie, este foarte greu să se determine precis comparaţia: acelaşi raport între intensităţi rămîne în vigoare şi în cazul cînd elementul care urmează să fie determinat se găseşte într-o proporţie mult mai mare. În aceste cazuri se trece la alte perechi analitice. Dar alegerea lor este limitată, în special cînd este vorba de analiza aliajelor care dau spectre cu linii puţine (aliaje de cupru, aluminiu şi altele). Aceasta este una dintre erorile care pot să apară cînd se lucrează la stiloscop.

Eroarea de determinare a concentraţiilor majorităţii elementelor cu ajutorul stiloscopului este egală, de regulă, cu $^1/_4$—$^1/_6$ din mărimea măsurată, iar în cazuri foarte disparate ajunge la 50%. Pentru a se deosebi analizele stiloscopice de determinările cantitative precise s-a convenit ca primele să se numească metode cantitative grosiere sau semicantitative.

Pentru condiţii concrete de excitare a spectrului se dau indicii analitici cu prilejul expunerii metodei de analiză a aliajelor la stiloscop. Pentru alte condiţii de lucru, aceşti indici se stabilesc cu ajutorul unor probe cu compoziţie cunoscută.

Scanned with OKEN Scanner

4. Pregătirea probelor și a electrozilor pentru efectuarea analizei

Probele care urmează să fie analizate se curăță la polizor, pînă se înlătură complet arsura, vopseaua și defectele superficiale. Suprafața pregătită pentru lucru trebuie să fie de aproximativ 10 × 10 mm. Pentru a evita impurificarea probei de la polizor, în special în cazul determinării siliciului, aluminiului și titanului, suprafața se curăță definitiv cu pila. Pentru fiecare tip de aliaje și de metale pure trebuie să se folosească o pilă separată.

Greutatea probelor trebuie să fie de cel puțin 50 g. Nu este însă greu de efectuat nici analiza pieselor mici, a pilituriii, pulberii etc. Se recomandă ca pilitura sau pulberea să se aglomereze prin topire înainte de analiză. În acest scop se pun pe capătul electrodului de cupru 1—2 g de probă. Între probă și al doilea electrod de cupru se amorsează un arc cu curent a cărui intensitate este de 5—6 A. Picătura care s-a format se supune apoi la analiză, pe baza indicilor elaborați pentru piesele masive [27]. Pentru determinarea cromului, manganului, siliciului, wolframului, molibdenului și vanadiului este necesar să se mențină aceiași indici în timpul primelor cinci minute de ardere a arcului. Întotdeauna, însă, trebuie să se verifice în prealabil dacă acești indici sînt potriviți pentru analiza pieselor foarte mici.

Materialul electrodului permanent nu trebuie să conțină elementele care urmează să se determine în aliajul respectiv. Pentru analiza oțelurilor și a fontelor se recomandă un electrod permanent de cupru electrolitic, care conține cîteva sutimi de procente de nichel, siliciu și fier. Folosirea electrozilor de fier nu este recomandabilă, deoarece ei conțin mangan, crom și siliciu. În afară de aceasta, electrozii de fier se încălzesc repede, formînd o peliculă de oxizi, care închide intervalul în care se formează arcul. În spectru se observă un fond neîntrerupt, deosebit de intens în domeniul roșu al spectrului.

Vergelele de cupru cu diametrul de 6—10 mm se ascut la strung în formă de con sau de trunchi de con. Electrozii ascuțiți în formă de con se ard repede, iar intervalul analitic se mărește. Aceasta duce la o ardere instabilă a arcului, iar reproductibilitatea rezultatelor analizei devine mai slabă. De cele mai multe ori se folosesc

Scanned with OKEN Scanner

electrozi în formă de trunchi de con sau de emisferă. Electrozii, ca și suprafața de lucru a probelor care se studiază, nu trebuie să aibă fisuri, asperități și bavuri.

Cînd este vorba de analiza de serie se lucrează la stiloscop cu un disc de cupru de 1,5—2 mm grosime și cu diametrul de 8—10 cm. Aceste discuri se livrează împreună cu stiloscopul, dar pot fi confecționate separat din cupru electrolitic. Un electrod-disc permite să se analizeze pînă la 25—30 de probe, fără a fi curățit din nou.

5. Analiza semicantitativă a oțelurilor și a fontelor

Determinarea cromului, manganului, wolframului, vanadiului, nichelului și titanului se face cu ajutorul unui arc de curent alternativ [4,20]. Intensitatea curentului arcului este de 4—6 A (la analiza pieselor foarte mici, curentul trebuie să fie redus la 2—3 A). Electrodul permanent este de cupru. Lungimea intervalului analitic este de obicei de 2—3 mm.

Pentru excitarea atomilor de siliciu se folosește scînteia de înaltă tensiune, iar mai rar, scînteia de joasă tensiune. Excitarea atomilor de fosfor, carbon și sulf se face cu greutate în regimurile de scînteie de joasă și de înaltă tensiune [28, 29].

Evaluarea intensității liniilor de comparație trebuie să înceapă la 20—40 s după ce s-a amorsat arcul. În acest timp, numit *timp de calcinare,* are loc pătrunderea neuniformă a substanței între electrozi, iar raportul dintre intensitățile perechilor de linii analitice variază. În timpul calcinării se reglează intensitatea necesară a curentului, se focalizează spectrul și se caută porțiunile spectrului care conțin liniile analitice. Aceste grupe de linii sînt date în figurile 16—24 pentru majoritatea elementelor care se determină în oțeluri. Grupele de linii sînt notate cu simbolurile elementelor chimice corespunzătoare.

Numerotarea grupelor de linii pentru fiecare element este făcută în ordinea crescătoare a lungimilor de undă. Liniile analitice din fiecare grupă sînt de asemenea numerotate în ordinea crescătoare a lungimilor de undă. Acest mod de numerotare înlesnește memorarea liniilor și a indicilor spectroscopici aleși pentru analiză.

Scanned with OKEN Scanner

1. În fig. 15 sînt reprezentate cinci grupe de linii spectrale pentru determinarea cromului. În tabela 3 sînt date lungimile de undă ale liniilor care se compară și indicii spectroscopici.

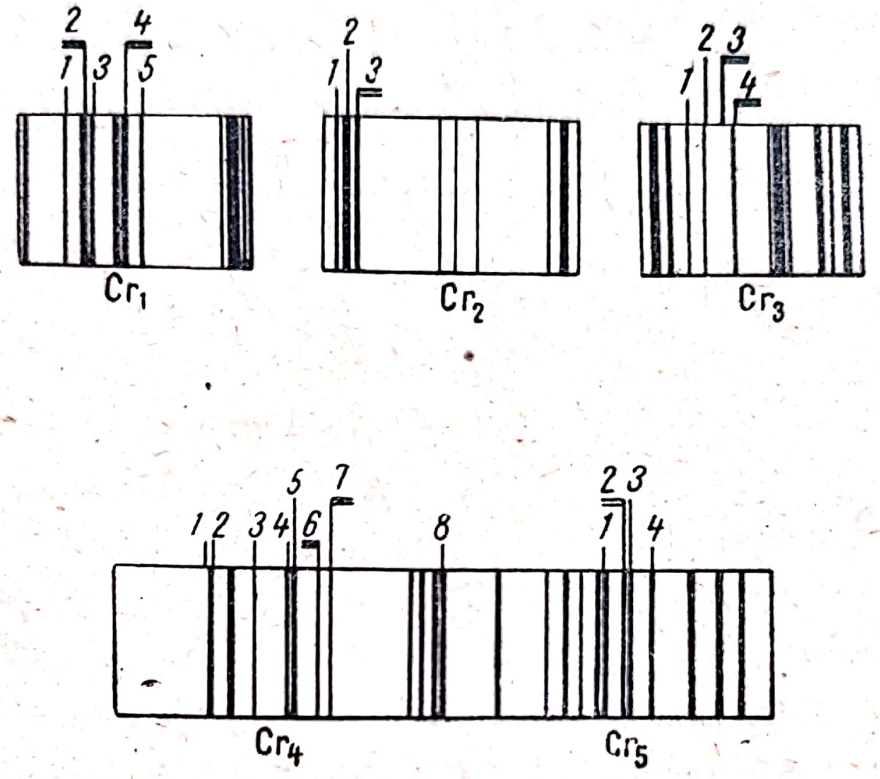


Fig. 15. Grupele de linii pentru determinarea cromului.

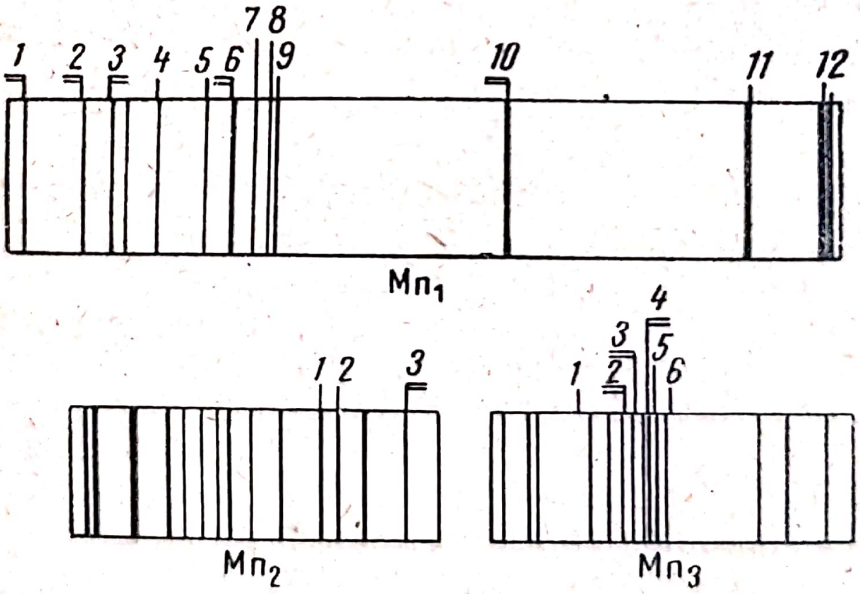


Fig. 16. Grupele de linii pentru determinarea manganului.

Este indicat să se înceapă determinarea cromului din grupa Cr_4, care are indicii pentru evaluarea concentrațiilor de 0,05—30%. Cînd concentrațiile sînt mai mici decît

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 3

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea cromului

Grupele de linii	Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Conținutul de crom %	Raportul dintre intensitățile liniilor din grupe				
				Cr_1	Cr_2	Cr_3	Cr_4	Cr_5
Cr_1	Fe 4643,5	1	0,05	2 nu este		3=1	6<1	
	Cr 4646,2	2	0,10	2⩽3, 2⩽1		3⩽2	6⩾1	
	Fe 4647,4	3	0,13	2=1, 2<3		3=2	6>1	
	Cr 4652,2	4	0,15					
	Fe 4654,5	5	0,20	2⩽3, 2⩾1		3⩾2	7⩾1	
Cr_2	Fe 4919,0	1	0,3	2=3			6=3	
	Fe 4920,5	2	0,4	2⩾3			6⩾3	
	Cr 4922,3	3						
Cr_3	Fe 5198,7	1	0,7				7=3	2<3
	Fe 5202,3	2	1,0				6=4, 7⩾3	2=3
	Cr 5204,5	3	1,5				6<5, 6>4	
	Cr 5206,0	3						
	Cr 5208,4	4						
Cr_4	Fe 5321,1	1	2,5				7=4	2=4
	Fe 5324.?	2						
	Fe 5333,3	3	5				6⩾2, 7=5	2⩾1
	Fe 5339,9	4						
	Fe 5341,0	5	10		3⩽1		6=8, 7=2	
	Cr 5345,8	6						
	Cr 5348,3	7	15		3=1			
	Fe 5371,5	8						
Cr_5	Fe 5405,8	1	20		3>1, 3<2		6⩾8, 7⩽8	
	Cr 5409,8	2						
	Fe 5410,9	3	30		3=2		6>8, 7⩾8	
	Fe 5415,2	4						

0,30% se trece la Cr_1 și Cr_3. Concentrațiile de crom de 10—30% pot fi precizate cu ajutorul grupei Cr_2.

2. Cînd concentrația manganului este pînă la 1,5%, ea se determină cu ajutorul grupelor Mn_1 și Mn_3 (fig. 16). Dacă în aliaj există crom în proporție de peste 4—5%, căutarea liniilor grupei Mn_1 este dificilă. În acest caz se

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 4

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea manganului

Grupele de linii	Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Conținutul de Mn %	Raportul dintre intensitățile liniilor din grupe		
				Mn_1	Mn_2	Mn_3
Mn_1	Mn 4 754,0	1	0,02	6<5		
	Mn 4 762,4	2	0,04			
	Mn 4 766,4	3	0,06	6≤5		
	Fe 4 772,8	4	0,08	6=5		
	Fe 4 779,4	5		6>5; 6=8		
	Mn 4 783,4	6		6<7; 6>8; 6=4		
	Fe 4 786,8	7	0,1	6=7; 6≥4		
	Fe 4 788,8	8	0,15			
	Fe 4 789,6	9	0,2	6≥7; 1<7; 2≤4		3≤1
	Mn 4 823,5	10	0,25	6>7; 1=7; 2≥4		3≥1
	Fe 4 859,8	11	0,3	1>7; 6≤9; 3≤4		3>1; 2≤1
	Fe 4 871,3	12				
Mn_2	Fe 5 497,5	1	0,35	6=9; 3≥4		2=1
	Fe 5 501,5	2	0,4	3≤7; 6≥9; 10<11		2≥1; 3<6
	Mn 5 516,8	3	0.5	2≤9; 1=9; 3≥7		2>1; 3≤6
				10≤11		
Mn_3	Fe 6 000,0	1	0,6	1>9; 2=9		2≤6; 3>6
	Mn 6 013,5	2	0,7	2≥9; 10=11		2=6
	Mn 6 016,6	3	0,9	10≥11		
	Fe 6 020,2	4	1,0	10<12; 10>11		5=4
	Mn 6 021,8	5	3		3≤2	
	Fe 6 027,1	6	7		3=1	
			14		3≥1	

face uz de grupa Mn_3, care are avantajul că liniile respective sînt situate foarte aproape una de alta și se pot compara ușor, cu toată sensibilitatea destul de redusă a ochiului la lumină portocalie. Cînd concentrația manganului în probă este de 3—14% se recurge la liniile grupei Mn_2. Lungimile de undă pentru evaluarea concentrațiilor manganului sînt date în tabela 4.

Determinarea manganului, cînd concentrația sa este pînă la 0,5—0,6%, se poate efectua cu eroare absolută mai mică decît 0,05%.

Scanned with OKEN Scanner

3. Pentru nichel sînt caracteristice cele două grupe de linii reprezentate în fig. 17. Lungimile de undă ale liniilor și indicii spectroscopici sînt dați în tabela 5. Cînd conținutul de nichel este de 1,5—3%, pentru contro-

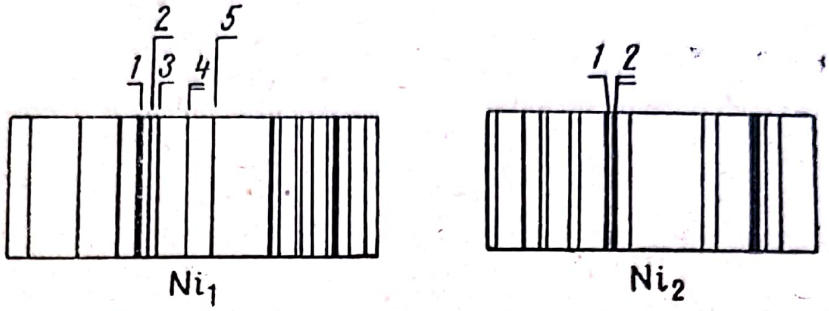


Fig. 17. Grupele de linii pentru determinarea nichelului.

Tabela 5

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea nichelului

Grupele de linii	Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Conținutul de nichel %	Raportul dintre intensitățile liniilor din grupe	
				Ni_1	Ni_2
Ni_1	Fe 4 707,3	1	0,03—0,05	4<5	
	Fe 4 709,1	2	0,06—0,1	4≤5	
	Fe 4 710,3	3	0,1 —0,2	4=5	
	Ni 4 714,4	4	0,25	4>5; 4<2	
	Fe 4 721,0	5	0,5	4≤2	
			1,5	4=3	2 scapără rar
Ni_2	Fe 5 079,2	1	3,0	4>3; 4<1	2<1 și scapără des
	Ni 5 080,5	2	5,0	4=1	2≤1
			10	4>1	2=1 și scapără foarte des
			15—20		2<1 nu scapără

lul rezultatelor se poate recurge la grupa Ni_2. Intensitatea liniilor nichelului din această grupă suferă variații periodice bruște. De aceea, compensarea intensității perechilor de linii analitice trebuie făcută în momentul în care liniile nichelului au cea mai mare intensitate.

Scanned with OKEN Scanner

4. Liniile care se folosesc pentru determinarea wolframului sînt reprezentate în fig. 18, iar lungimile de undă și raportul dintre intensitățile liniilor care se compară sînt date în tabela 6. Grupa W_2 este cea mai largă în ce privește existența indicilor spectroscopici. Cu aceasta trebuie să înceapă determinarea, precizîndu-se ulterior cu ajutorul celorlalte grupe rezultatele obținute.

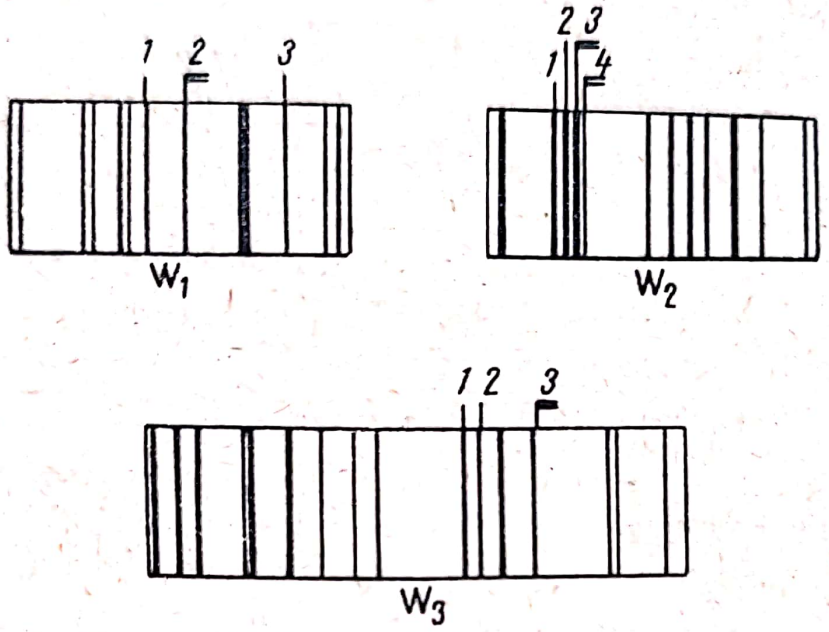


Fig. 18. Grupele de linii pentru determinarea wolframului.

Tabela 6

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea wolframului

Grupele de linii	Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Conținutul de wolfram %	Raportul dintre intensitățile liniilor din grupe		
				W_1	W_2	W_3
W_1	Fe 4 654,5	1	1,0	2=3	3<2	
	W 4 659,9	2	2,0	2≥3	3≤2	
	Fe 4 673,2	3	2,5	2>3; 2≤1	3=2	
W_2	Fe 5 049,8	1				
	Fe 5 051,6	2				
	W 5 053,3	3	5,0	2>1	3≤1	3=2
	W 5 054,6	4	8		3≥1	3>2
W_3	Fe 5 497,5	1	9		3≥1; 4≤2	3≥1
	Fe 5 501,5	2	13		3>1; 4=2	
	W 5 514,7	3	18		3≥1; 4≥2	3≥1

5. În fig. 19 sînt reprezentate grupele de linii care se folosesc pentru determinarea vanadiului. Lungimile de undă ale perechilor analitice și indicii spectroscopici se găsesc în tabela 7. Liniile cele mai sensibile ale vanadiului

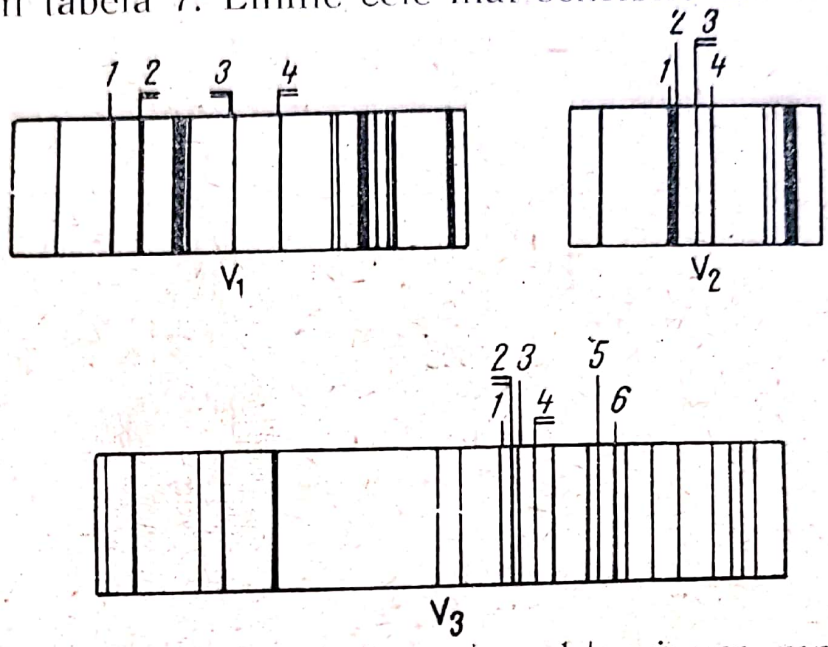


Fig. 19. Grupele de linii pentru determinarea vanadiului.

Tabela 7

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea vanadiului

Grupele de linii	Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Conținutul de vanadiu %	Raportul dintre intensitățile liniilor din grupe		
				V_1	V_2	V_3
V_1	Fe 4 375,9	1				
	V 4 379,2	2	0,15	2=1		
	V 4 390,0	3				
	V 4 395,2	4	0 30	3=1		
V_2	Fe 4 871,3	1				
	Fe 4 872,1	2	0.50	4=1	3<4	
	V 4 875,5	3				
	Fe 4 878,2	4	0,80		3=4	
V_3	Fe 6 213,4	1				
	V 6 216,4	2	1,5		3=2	2=5; 4=3
	Fe 6 219,3	3				
	V 6 224,5	4	2,5		3=1	2>5; 4=1
	Fe 6 246,3	5				
	Fe 6 252,6	6				

Scanned with OKEN Scanner

(grupa V_1) sînt situate în domeniul albastru al spectrului. Grupele V_2 și V_3 se utilizează cînd este nevoie să se determine concentrații ale vanadiului de peste 0,5—1,5%.

6. Pentru determinarea molibdenului se folosesc, de cele mai multe ori, grupele de linii cu lungimile de undă

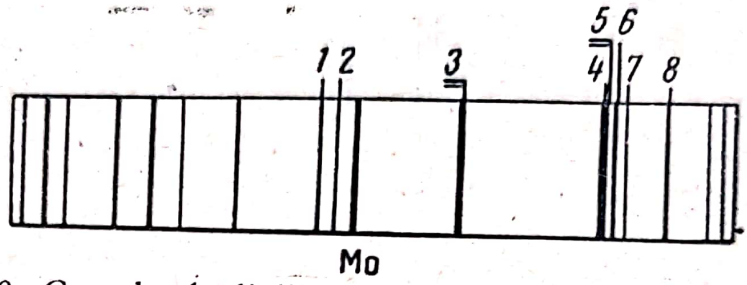


Fig. 20. Grupele de linii pentru determinarea molibdenului.

date în tabela 8 (domeniul verde al spectrului). Porțiunea corespunzătoare a spectrului este reprezentată în fig. 20. Cu ajutorul indicilor dați în tabela 8 se poate determina molibdenul începînd de la 0,1%.

7. Perechile analitice de linii pentru determinarea titanului și raportul dintre intensitățile lor sînt date în tabela 9.

Tabela 8

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea molibdenului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Conținutul de molibden %	Raportul dintre intensitățile liniilor
Fe 5 497,5	1	Pînă la 0,15	3⩽2
Fe 5 501,5	2	0,15—0,30	3=1; 5⩽7
Mo 5 533,0	3		
Fe 5 569,6	4		
Mo 5 570,4	5	0,35—0,60	3⩽6; 5⩽4
Fe 5 572,8	6		
Fe 5 576,1	7	0,65—1,2	3⩽8; 5=6
Fe 5 586,8	8	>1,2	3>8; 5>6

Porțiunea de spectru reprodusă în fig. 21 cuprinde două linii ale titanului: 4 991,1 Å și 4 999,5 Å. Peste ultima dintre ele se suprapune linia Ni 5 000,3 Å. Această suprapunere denaturează rezultatele determinării concentrațiilor mici de titan (pînă la 0,1%), cînd probele conțin mai mult decît 5% nichel.

Scanned with OKEN Scanner

8. Siliciul radiază în domeniul vizibil trei linii intense: 3 905,5 ; 6 347,0 și 6 371,1 Å. Linia 3 905,5 Å este situată în domeniul violetului extrem, unde sensibilitatea ochiului este minimă. Pentru a se mări intensitatea spectrului este necesar să se folosească un arc cu curent cu intensitatea

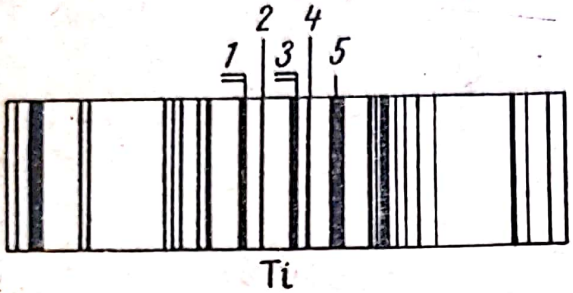


Fig. 21. Grupele de linii pentru determinarea titanului.

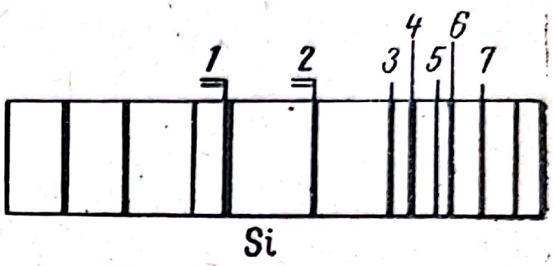


Fig. 22. Grupa de linii din domeniul roșului pentru determinarea siliciului.

de 10—20 A, dar chiar și în acest caz este greu de identificat concentrații ale siliciului sub 0,8%.

În practică se folosește grupa din domeniul roșu al spectrului (fig. 22). Liniile 6 347,0 Å și 6 371,1 Å ale siliciului nu apar în arc. De aceea se folosește următorul regim de excitare: scînteie electrică, tensiunea în circuitul primar al transformatorului de ridicare a tensiunii de 220 V; intensitatea curentului 3,5—4 A, capacitatea circui-

Tabela 9

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea titanului

Lungimile de undă Å		Notația convențională a liniilor	Conținutul de titan %	Raportul dintre intensitățile liniilor
Ti	4 991,1	1	urme	3 abia vizibilă
Fe	4 994,1	2	0,05	1=2 ; 3 clar vizibilă
Ti	4 999,5	3	0,1—0,15	1>2
Fe	5 001,9	4	0,3	3⩽4
Fe	5 005,7	5	0,35	3=4
	5 006,1		0,8	3=5
			1—1,5	3⩾5

tului de descărcare 0,02 μF, inducția proprie 0,01 mH. Electrodul permanent este o vergea de cupru ascuțită în formă de trunchi de con. În timp de 60—90 s se observă o foarte pronunțată scădere a intensității liniilor siliciului. De aceea, evaluarea intensității relative a liniilor, în cazul analizei oțelurilor, se face fără calcinare prealabilă. Lun-

Scanned with OKEN Scanner

gimea de undă a liniilor analitice și indicii de comparație se găsesc în tabela 10. Pentru determinarea precisă a siliciului este necesar să se controleze periodic rezultatele, prin analiza unor probe cu conținut cunoscut de siliciu.

Tabela 10

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea siliciului în oțeluri și fonte

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Conținutul de siliciu %	Raportul dintre intensitățile liniilor
Si 6 347,0	1	0,1—0,15	$1 \leqslant 5$
Si 6 371,1	2	0,3	$1 = 7$
Fe 6 393,6	3	0,6	$1 = 3$; $2 = 5$
Fe 6 400,0	4	1,1—1,2	$1 > 3$
Fe 6 408,0	5	1,2—1,4	$1 > 3$; $1 \leqslant 4$
Fe 6 411,7	6	1,8—2,0	$1 \geqslant 4$; $2 < 3$
Fe 6 421,4	7	3,0—4,0	$1 > 4$

9. Cuprul se determină folosind ca sursă de lumină scînteia de joasă tensiune [30]. Curentul de alimentare a scînteii este de 5 A, iar ca electrod permanent se folosește un electrod de cărbune ascuțit în formă de trunchi de con. Lungimea intervalului analitic este de 1 mm. Prin metodica propusă se reușește să se determine conținutul de cupru de la 0,05% în sus. Linia *2* a cuprului de 5 105,5 Å se compară cu liniile *1* și *3* ale fierului de 5 098,7 Å și 5 107,5 Å, reprezentate în fig. 23. Indicii spectroscopici sînt dați în tabela 11.

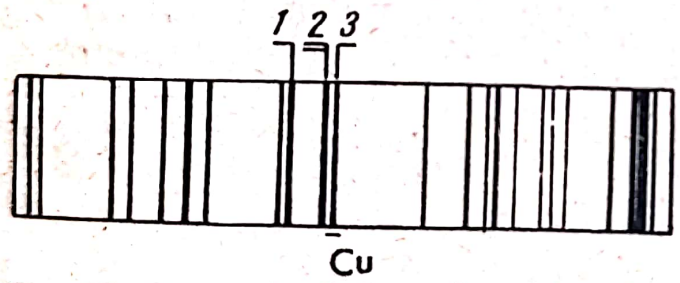


Fig. 23. Grupa de linii pentru determinarea cuprului în oțel.

Tabela 11

Indicii spectroscopici pentru determinarea cuprului

Conținutul de cupru %	Raportul dintre intensitățile liniilor
0,05—0,1	$2 \ll 3$ și nu scapără
0,1 —0,15	$2 \ll 3$ și scapără rar
0,20	$2 = 3$
0,25—0,30	$2 > 3$, $2 < 1$
0,30—0,35	$2 \geqslant 3$, $2 \geqslant 1$

10. Determinarea aluminiului în oțeluri este dificilă. Liniile 3 944,0 și 3 961,5 Å, care se obțin în arc, sînt situate în domeniul violet îndepărtat, ceea ce îngreunează mult fotometrarea vizuală. În majoritatea cazurilor ne putem mărgini la analiza calitativă, stabilind prezența sau absența liniilor aluminiului în spectrul oțelului. Liniile 3 944,0 și 3 961,5 Å se pot găsi examinînd în prealabil spectrul aluminiului și apoi spectrul probei care conține în mod sigur aluminiu.

6. Sortarea aliajelor pe bază de cupru cu ajutorul stiloscopului

Compoziția aliajelor pe bază de cupru este foarte variată. Drept componenți principali, pe lîngă cupru, se găsesc zinc, staniu, plumb, mangan, nichel, aluminiu, siliciu și alte elemente. Dacă probele au o compoziție cantitativă și calitativă complet distinctă, ele se pot sorta cu ușurință cu ajutorul stiloscopului. Pentru asemenea cazuri se recomandă mai ales metodele expuse în paragraful de față. Precizia acestor metode este suficientă. Aliajele cu compoziție apropiată nu se pot deosebi cu ajutorul stiloscopului.

Principala cauză a erorilor grosiere de analiză spectrală a aliajelor de cupru constă în faptul că variația concentrației unuia dintre elemente are efecte asupra intensității liniilor celorlalte impurități. Acest fenomen este cunoscut sub numele de *influența „terților" elemente.* În mod deosebit de vizibil siliciul, staniul, fosforul, nichelul și manganul denaturează intensitatea liniilor celorlalte elemente.

Spectrele aliajelor de cupru sînt sărace în linii și, de aceea, alegerea perechilor analitice este dificilă. Aceasta este, în special, a doua cauză a determinării grosiere a concentrației elementelor în aliajele de cupru. Pe de altă parte, prezența unui număr mic de linii în spectru înlesnește descifrarea lui.

Pentru excitarea liniilor zincului, staniului, plumbului, nichelului, manganului și fierului, se folosește arcul de curent alternativ. Intensitatea curentului este de 8—10 A, iar dacă se lucrează cu stiloscopul SL-11, ea este de 4 A. Mărirea intensității curentului în comparație cu condițiile

Scanned with OKEN Scanner

de analiză a oțelurilor a fost impusă de necesitatea măririi intensității liniilor spectrale. Creșterea intensității liniilor cuprului se mai obține și prin folosirea unui elec-

Tabela 12

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea staniului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de staniu %
Cu 4 480,4	1	4=3	0,1
Cu 4 507,5	2	4⩾3	2,2
Cu 4 513,2	3	4=2; 4<6	0,6
Sn 4 524,7	4	4⩾2; 4⩽6	1
Cu 4 530,8	5	4=6; 4>2	1,5
Cu 4 539,7	6	4=1	2
		4=5	6
		4⩾5	8
		4>5	10

trod de cupru ca electrod permanent. Electrodul permanent, cu diametrul de 10—15 mm, se ascute în formă de trunchi de con sau de emisferă. Electrozii în formă de disc nu trebuie să fie mai subțiri decît 2 mm. Lungimea intervalului analitic este de 2—3 mm.

O analiză rapidă precisă a bronzurilor și a alămurilor la stiloscopul SL-11 se poate face folosindu-se pana fotometrică (v. § 8).

1. Un conținut de staniu de peste 0,1% se determină după liniile din domeniul albastru al spectrului (fig. 24). În tabela 12 sînt indicate lungimile de undă, notațiile convenționale ale liniilor și indicii de comparație. După conținutul de staniu se pot deosebi cu ușurință alămurile cu staniu de alămurile de alte mărci și de bronzurile cu staniu și, în acest fel, pot fi sortate bronzurile.

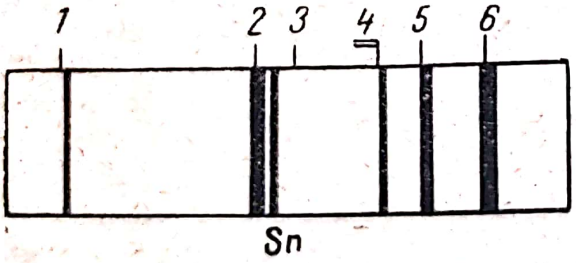


Fig. 24. Grupa de linii din domeniul indigoului pentru determinarea staniului în aliajele de cupru.

În tabela 13 sînt dați indicii pentru aproximarea concentrațiilor zincului și lungimile de undă ale liniilor de comparație. Porțiunea de lucru a spectrului este reprodusă

în fig. 25. După conținutul de zinc este ușor să se stabilească marca de alamă din care face parte proba supusă analizei.

Tabela 13

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea zincului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitatea liniilor	Conținutul de zinc %
Cu 4 651,1	1	$6 \leqslant 4$	0,1
Cu 4 674,8	2	$6 < 5$; $6 = 4$	0,5
Zn 4 680,1	3	$6 \leqslant 5$; $6 = 2$	1,0
Cu 4 697,5	4	$6 \geqslant 5$; $3 = 2$	1,5
Cu 4 704,6	5	$3 > 2$; $3 = 5$	5
Zn 4 722,2	6	$3 > 5$; $6 \geqslant 1$	10
		$3 = 1$; $6 > 1$	12
		$3 \geqslant 1$	15
		$3 > 1$	20
		$3 \gg 1$	peste 30

Indicii dați în tabela 13 sînt valabili pentru aliajele care nu conțin staniu. Mărirea concentrației staniului în aliaj are ca efect obținerea unor rezultate mărite la determinarea zincului. De exemplu, pentru o probă cu un conținut de 4—5% zinc și circa 6% staniu, raportul dintre intensitățile liniilor zincului și cuprului este același ca la un aliaj binar conținînd 10—12% zinc.

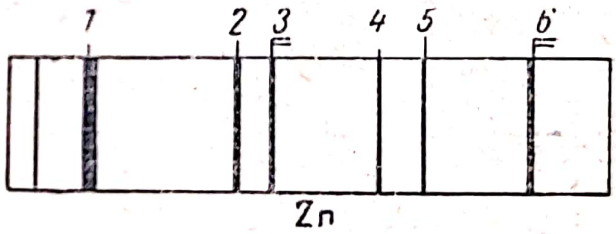


Fig. 25. Grupe de linii din domeniul albastrului pentru determinarea zincului în aliajele de cupru.

3. Conținutul de plumb se poate determina în mod aproximativ, comparînd liniile Pb 5 005,4 Å (1) cu Cu 5 016,6 Å (2). În tabela 14 se dă raportul dintre intensitățile acestor linii pentru cîteva concentrații ale

Tabela 14

Indicii spectroscopici pentru determinarea plumbului

Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de plumb %
1 abia vizibilă	0,5
$1 \leqslant 2$	1
$1 < 2$	2
$1 \leqslant 2$	4
$1 = 2$	6
$1 > 2$	8
$1 \geqslant 2$	30

Scanned with OKEN Scanner

plumbului. Prezența plumbului permite să se deosebească alămurile cu plumb și bronzurile de celelalte aliaje pe bază de cupru, iar pe baza conținutului de cupru se sortează alămurile LS 60-1 (LS 59-1) și LS 64-2 (LS 63-3).

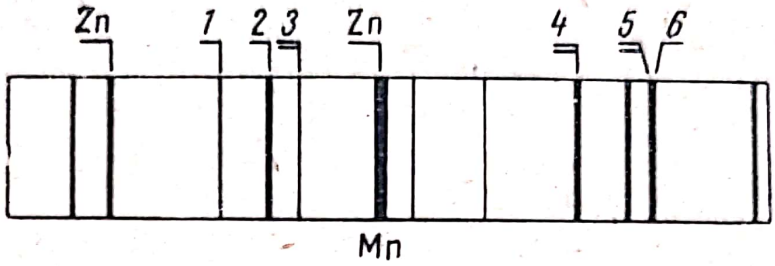


Fig. 26. Grupe de linii din domeniul albastrului pentru determinarea manganului în aliajele de cupru.

4. Manganul intră ca element de aliaj în compoziția multor aliaje. Conținutul de mangan se determină după grupa de linii din domeniul albastru al spectrului. Schema repartizării liniilor este dată în fig. 26, iar lungimile de undă și raportul dintre intensități sînt date în tabela 15.

5. În fig. 27 este reprezentată poziția liniilor care se folosesc pentru evaluarea conținuturilor de nichel (domeniul verde al spectrului). Indicii spectroscopici sînt dați în tabela 16. Limita inferioară a concentrațiilor de nichel

Tabela 15

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea manganului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de mangan %
Cu 4 697.5	1	$4<1; 5=6$	0,2
Cu 4 704.6	2	$4=1; 4<2$	0,5
Mn 4 709.7	3	$4=2$	1
Mn 4 754.0	4	$4>2; 3\geqslant 1$	2
Mn 4 766.4	5	$3=2$	4
Cu 4 766.7	6	$3\geqslant 2$	6
		$3>2$	10

(0,5%) care se poate determina este caracteristică pentru multe bronzuri cu mangan și aluminiu, cu excepția celor cu aluminiu, fier și nichel.

Scanned with OKEN Scanner

6. Conținutul de fier, începînd de la 0,1%, se poate evalua pe baza liniilor din domeniul indigo. În fig. 28 este arătată poziția liniilor în grupa fierului, iar în tabela 17

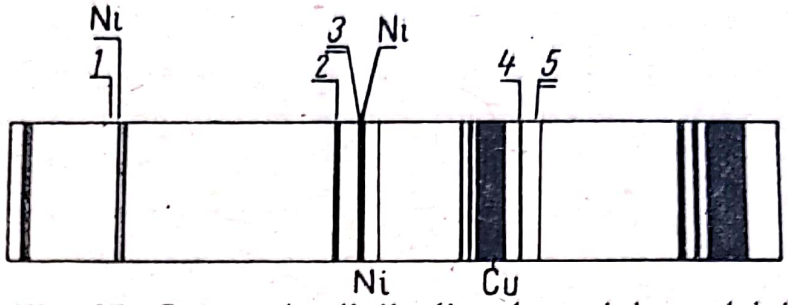


Fig. 27. Grupa de linii din domeniul verdelui pentru determinarea nichelului în aliajele de cupru.

sînt date lungimile lor de undă și raportul dintre intensități.

Conținutul de fier sub 0,4% este caracteristic pentru bronzurile cu staniu. În alămurile simple, în cele cu mangan și în multe dintre cele cu aluminiu există cel mult 0,3% fier. Concentrații mai mari de fier se găsesc în aliaje industriale pe bază de cupru, care sînt cele mai răspîndite.

7. Conținutul de siliciu poate fi determinat cu aproximație după liniile din domeniul roșu al spectrului. Con-

Tabela 16

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea nichelului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de nichel %
Cu 5 034,3	1	$3 \leqslant 2$	0,5
Cu 5 076,2	2	$3 < 2; 5 < 4$	1
Ni 5 080,5	3	$3 = 1$	2
Cu 5 111,9	4	$3 \leqslant 2; 5 < 4$	2,5
Ni 5 115,4	5	$3 = 2$	3
		$3 \geqslant 2; 5 \leqslant 4$	4
		$5 = 4$	5
		$3 > 2; 5 \geqslant 4$	6

dițiile de excitare a spectrului sînt analoge cu condițiile de determinare a siliciului din oțeluri. Se menține și asemănarea porțiunilor de lucru ale spectrului, deoarece ca

Scanned with OKEN Scanner

electrod permanent se folosește un electrod de fier. Lungimile de undă ale liniilor și indicii de comparație sînt dați în tabela 18.

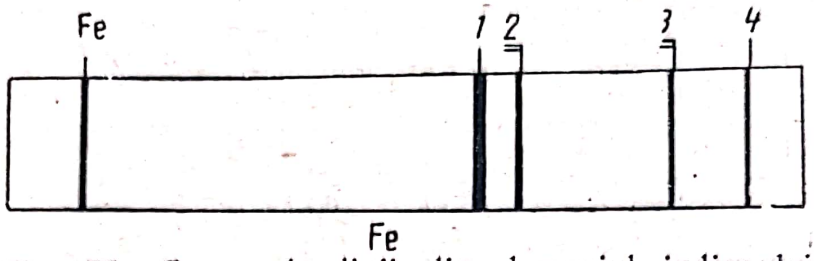


Fig. 28. Grupa de linii din domeniul indigoului pentru determinarea fierului în aliajele de cupru.

Pe baza prezenței siliciului pot fi identificate alămurile cu siliciu și cele cu siliciu și plumb, precum și bron-

Tabela 17

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea fierului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de fier %
Cu 4 378.2	1	$2<4$	0,1
Fe 4 383.5	2	$2=4$	0,2
Fe 4 404.8	3	$2\leqslant 1$	0.5
Cu 4 415,6	4	$2=1$	0,8
		$2\geqslant 1;\ 3\leqslant 1$	1
		$3=4$	2
		$3>1$	4
		$3\geqslant 1$	6

Tabela 18

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea siliciului în aliajele pe bază de cupru

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de siliciu %
Si 6 347.0	1	$1\leqslant 5$	1
Si 6 371,1	2	$1>5;\ 1\leqslant 7$	2
Fe 6 393,6	3	$1=3$	4
Fe 6 400.0	4	$1=4$	5
Fe 6 408.0	5		
Fe 6 411.7	6		
Fe 6 421.4	7		

Scanned with OKEN Scanner

zuriile cu siliciu și nichel și cele cu siliciu și mangan. Evaluînd conținutul de siliciu și de alte elemente se reușește, de obicei, să se deosebească diferitele mărci de aliaje de acest fel.

8. Sortarea bronzurilor cu staniu și fosfor se poate efectua prin determinarea conținutului de fosfor. Ca sursă de lumină se folosește scînteia electrică, cu ajutorul căreia se pun în evidență liniile fosforului în domeniul portocaliu al spectrului. Intensitatea curentului sursei este de 3 A, curentul de alimentare a transformatorului este de 0,4 A, mărimea intervalului auxiliar este de 1 mm, iar a intervalului analitic, de 2 mm. Ca electrozi permanenți se folosesc vergele de nichel pur, ascuțite în formă de trunchi de con, cu suprafața de lucru cu diametrul de 2 mm [31].

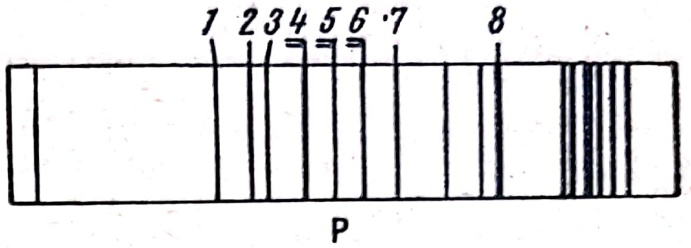


Fig. 29. Grupa de linii din domeniul portocaliului pentru determinarea fosforului în aliajele de cupru.

Liniile fosforului și liniile de comparație ale nichelului (fig. 29) sînt situate în domeniul grupei a treia a manganului, care se utilizează pentru analiza oțelurilor. Lungimile de undă ale liniilor și indicii de comparație pentru determinarea fosforului sînt dați în tabela 19.

Tabela 19

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea fosforului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de fosfor %
Ni 5 996,7	1	6<2; 4—scăpărări izolate	0,05
Ni 6 007,3	2	6=2; 4<2	0,12
Ni 6 012,2	3	6≥3; 5—scăpărări izolate	0,30
P 6 024,1	4	6<7; 5<2; 4=3	0,55
P 6 033,9	5	6=7; 5≤2	0,65
P 6 043,0	6	6=1; 4=7; 5≥2	0,80
Ni 6 053,7	7	6=8	1,00
Ni 6 086,3	8		

Scanned with OKEN Scanner

9. Mărcile de bronz se pot deosebi cu ușurință de celelalte aliaje pe bază de cupru după prezența liniilor aluminiului în spectrul lor. Sortarea lor mai departe se poate face pe criteriul prezenței sau absenței liniilor fierului, manganului și nichelului. De cele mai multe ori se caută liniile de arc 3 944,0 și 3 961,5 Å ale aluminiului. Ele se pot observa, însă, dacă se mărește intensitatea curentului arcului (8—12 A). În regimul propus pentru determinarea siliciului din aliajele de cupru se excită linia de scînteie a aluminiului Al 5 695,5 Å. Ca electrod permanent se poate utiliza un electrod de cupru. Linia Al 5 696,5 Å este slab vizibilă, cînd concentrația aluminiului este de 0,6—0,8%, și este foarte vizibilă, cînd conținutul de aluminiu este de peste 2%.

7. Sortarea aliajelor pe bază de aluminiu și de magneziu

Aliajele pe bază de aluminiu și de magneziu, cele mai întrebuințate, se deosebesc printr-o anumită asociere a componenților pe care-i conțin. Pentru sortarea rapidă a acestor aliaje ușoare se poate face uz de prezența sau absența din spectrul lor a liniilor principalilor componenți [32].

Ca sursă de lumină se folosește arcul de curent alternativ. Intensitatea de curent a arcului este de 2—4 A, iar electrodul permanent este de aluminiu pur. Electrodul de fier făcut din fier pur se folosește pentru identificarea nichelului. Siliciul din aliajele de aluminiu, precum și aluminiul, zincul și manganul din aliajele de magneziu, se determină folosind un electrod de cupru electrolitic. Lungimea intervalului analitic se reglează cu ajutorul unui șablon și este de 2 mm. Nu trebuie să se lucreze cu probe de dimensiuni foarte mici, deoarece ele se volatilizează puternic, ceea ce provoacă o variație foarte mare a intensității liniilor. Pentru a evita topirea probelor, trebuie să se întrerupă periodic arcul.

În tabela 20 sînt date liniile spectrale după care se pot determina siliciul, cuprul, manganul, magneziul, nichelul, aluminiul și zincul în aliaje. Posibilitatea identificării și intensitatea liniilor depind de tipul stiloscopului folosit și de condițiile concrete de funcționare a sursei de lumină. De aceea, în cazurile în care, pe baza intensității

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 20

Liniile spectrale utilizate pentru sortarea aliajelor de aluminiu și magneziu

Elementele	Lungimile de undă ale liniilor spectrale Å	Evaluarea conținutului
Siliciu	6 347,0 6 371,1	La 1% linia 6 347 Å este de-abia vizibilă; la 5% este perfect vizibilă: la 10% este vizibilă mai intens și apare linia 6 371 Å
Cupru	5 105,5 5 153,2 5 218,2 5 292,5 5 700,2 5 782,1	La 0,15—0,20% apar liniile 5 105, 5 153, 5 218, 5 292 și 5 782 Å; la 1,5—2,5% este bine vizibilă linia 5 700 Å; la 4—5% liniile 5 105, 5 153 și 5 218 Å sînt foarte intense
Mangan	4 754,0 4 761,5 4 766,4 4 783,4 4 823,5	
Magneziu	5 167,3 5 172,7 5 183,6	Cînd conținutul este pînă la 0,1%, aceste linii sînt de-abia vizibile; la 0,2—0,4% se văd clar toate trei liniile, dar sînt puțin intense; la 1,5—2%, liniile sînt destul de intense: la 6—10%, liniile sînt foarte intense
Nichel	5 080,5 5 081,1	
Aluminiu	3 944,0 3 961,5	
Zinc	4 680,1 4 722,2 4 810,5 6 362,3	Cînd conținutul este pînă la 0,1%, liniile se văd foarte slab

liniilor, se trage o concluzie despre existența unui element în aliaj, trebuie să se verifice indicii menționați mai înainte, examinîndu-se în prealabil spectrele probelor de mărci cunoscute.

Scanned with OKEN Scanner

În afară de sortarea aliajelor ușoare, adesea e nevoie să se determine rapid diferitele elemente pe care le conțin. Această problemă se pune, în special, cu prilejul controlului metalului în turnătorii.

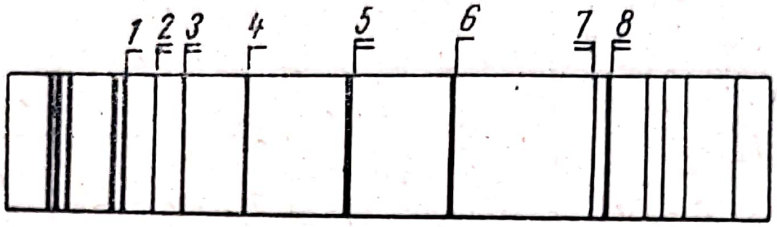


Fig. 30. Grupa de linii din domeniul verdelui pentru determinarea fierului în aliajele de aluminiu.

Rezultatele determinărilor la stiloscop se verifică periodic (la intervale de 1—1,5 oră) prin metode de analiză spectrografică cantitativă. În cazul analizei cu stiloscopul, concluziile eronate în ce privește satisfacerea condițiilor tehnice de către aliaj sînt extrem de rare.

Fierul și cuprul se determină la stiloscop prin excitarea spectrului cu un arc de curent alternativ ($I = 4$ A). La analiza probelor pentru fier se folosește un electrod permanent de cupru, iar pentru determinarea cuprului se folosește un electrod de fier. În ambele cazuri, electrozii se ascut în formă de trunchi de con sau au forma unui disc. Este foarte important să se respecte reglajul identic

Tabela 21

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea fierului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de fier %
Cu 5 220,1	1	5 = 4; linia 2 nu este vizibilă pe fondul spectrului molecular	
Fe 5 227,2	2		
Fe 5 232,9	3		0,2
Cu 5 245,4	4	$5 \geqslant 4; 2 < 4$	0,3
Fe 5 269,5	5	$5 > 4; 2 \leqslant 4$	0,5
Cu 5 292,5	6	$2 = 4$	0,7
Fe 5 324,2	7	$2 \geqslant 4; 5 \leqslant 6$	1,0
Fe 5 328,0	8	$2 > 4; 5 \leqslant 6; 8 < 6$	1,2—1,3
		$8 \geqslant 6; 8 < 1; 5 < 6$	1,5—1,6
		$8 > 1; 5 \geqslant 1; 5 \leqslant 6$	1,9—2,0
		$2 \geqslant 4; 5 > 6$	$> 2,0$

Scanned with OKEN Scanner

al lungimii intervalului analitic (2—2,5 mm) și forma de ascuțire a electrodului permanent. De exemplu, mărirea lungimii intervalului analitic cînd se determină fierul face ca rezultatele analizei să fie micșorate.

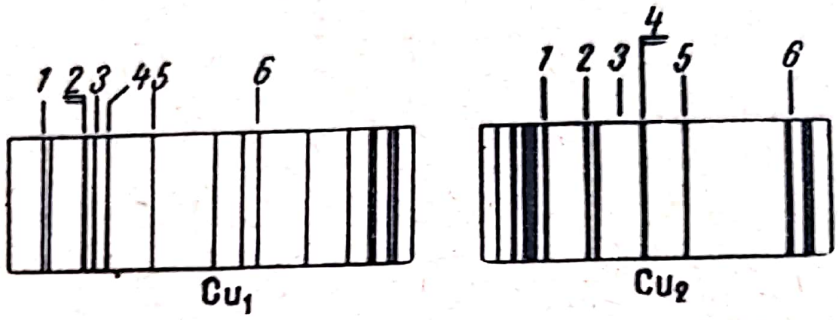


Fig. 31. Grupa de linii din domeniul verdelui pentru determinarea cuprului în aliajele de aluminiu.

Conținutul de fier se determină după liniile din domeniul verde al spectrului. Poziția liniilor în grupă este ilustrată în fig. 30, iar lungimile de undă și raportul dintre intensități sînt date în tabela 21.

Cuprul se determină după indicii dați în tabela 22, unde sînt indicate și lungimile de undă și notațiile convenționale ale liniilor utilizate. Porțiunea de spectru utilizată este reprezentată în fig. 31.

Tabela 22

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea cuprului

Notația grupelor de linii	Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Conținutul de cupru %	Raportul dintre intensitățile liniilor din grupele	
				Cu_1	Cu_2
Cu_1	Fe 5 097,0	1	0,05	$2 \geqslant 5$	
	Cu 5 105,5	2	0,1	$2 = 1$	
	Fe 5 107,4	3	0,2	$2 = 4$	
	Fe 5 110,4	4	0,5	$2 = 3$	
	Fe 5 121,6	5	1	$2 > 3$	$4 = 3$
	Fe 5 142,5	6	2		$4 > 3;\ 4 < 5$
			4	$2 = 6$	$4 \leqslant 5;\ 4 \leqslant 1$
Cu_2	Fe 5 273,2	1	6		$4 = 1$
	Fe 5 281,8	2	10		$4 = 5$
	Fe 5 287,9	3	>15%		$4 > 5$
	Cu 5 292,5	4			
	Fe 5 302,3	5			
	Fe 5 324,2	6			

Scanned with OKEN Scanner

Siliciul din aliajele de aluminiu se determină prin metode descrise în literatură [33]. Ca sursă de lumină se folosește scînteia de joasă tensiune, cu următorii parametri : capacitatea circuitului de descărcare 25 μF, inductivitatea circa 75 μH, curentul de alimentare a transformatorului 0,7 A, intensitatea curentului în circuitul arcului 6 A. Lungimea intervalului dintre electrozi este de 0,8—1 mm. Ca electrod permanent se folosește un electrod de fier. Un astfel de regim de scînteie de joasă tensiune se poate obține de la generatorul DG-1 (DG-2). Cînd se face analiza se compară liniile roșii de scînteie ale siliciului cu liniile fierului. Lungimile de undă ale liniilor analitice și indicii de comparație sînt dați în tabela 23. Porțiunea de spectru diferă numai puțin de fig. 22 dată pentru determinarea siliciului în oțeluri.

Tabela 23

Liniile spectrale și indicii pentru determinarea siliciului

Lungimile de undă Å	Notația convențională a liniilor	Raportul dintre intensitățile liniilor	Conținutul de siliciu %
Al 6 243,4	Al	1<5	0,15—0,20
Si 6 347,0	1	1≤5	0,20—0,30
Si 6 371,1	2	1=5	0,40—0,50
Fe 6 393,6	3	1=7; 2≤5	0,7
Fe 6 400,0	4	1=6; 2≥5; 2≤7	1,0
Fe 6 408,0	5	1≥6; 1=3; 2=7	1,3
Fe 6 411,7	6	1≤4; 2≤3	1,7
Fe 6 421,4	7	2=3	2—2,5
		1=4; 2≥3	4—4,5
		1≤Al	6—7
		1=Al; 2=4	8—10
		1≥Al; 2>4	15
		2=Al	20

8. Analiza la stiloscopul SL-11 cu ajutorul penei fotometrice

Cînd se lucrează cu pana fotometrică nu mai este necesar să se aleagă un număr mare de perechi analitice. Liniile elementului care urmează se fie determinate se compară cu liniile elementului de bază situate alături. Cea mai intensă dintre ele se așază în dreptul penei. Prin introducerea penei se micșorează intensitatea ei pînă la

Scanned with OKEN Scanner

intensitatea celei de-a doua linii a perechii analitice. După ce s-a obținut egalitatea intensităților acestor linii, se citesc diviziunile de pe scala penei. Valoarea obținută arată cît la sută din intensitatea liniei slăbite reprezintă intensitatea celei de-a doua linii care se compară. Prin urmare, indicațiile penei fotometrice caracterizează intensitatea liniilor perechii analitice și depind de cantitatea elementului care se determină în probă. Această relație poate fi exprimată grafic folosind 3—4 probe etalon. Se pot folosi etaloane special fabricate sau se pot alege probe din aliajele industriale a căror compoziție s-a stabilit cu precizie în laboratoarele industriale.

La alegerea etaloanelor, compoziția lor chimică trebuie să fie apropiată de compoziția probelor care urmează să fie analizate, iar limitele în care variază concentrațiile elementelor care se determină să fie apropiate de concentrația elementelor din aliajele studiate.

Perechile analitice se aleg ținîndu-se seamă de următoarele condiții :

1. Intensitatea liniilor elementului care urmează să se determine trebuie să varieze vizibil în funcție de concentrația acestui element în probă, adică liniile trebuie să aibă sensibilitatea ridicată la aceste concentrații.

2. Este necesar ca liniile care se compară să fie omologe și să nu se suprapună sau să fie acoperite de liniile altor elemente.

Multe perechi de linii analitice sînt incomode pentru lucrul la stiloscop, deoarece se găsesc la distanțe mari una de alta. Modelul de stiloscop SL-11 nu este prevăzut cu dispozitiv pentru apropierea liniilor.

În tabela 24 se dau perechile de linii pentru analiza aliajelor pe bază de cupru, fier și aluminiu, cu ajutorul stiloscopului SL-11. În ultima coloană sînt indicate principalele condiții de excitare a spectrului.

La analiza aliajelor pe bază de cupru și de aluminiu se folosesc ca linii de comparație liniile materialului electrodului permanent. De aceea trebuie să se respecte cu atenție forma de ascuțire a electrozilor și mărimea intervalului analitic, deoarece variația consumului de substanță a electrozilor poate duce la creșterea erorii analizei.

Electrozii permanenți de cupru trebuie să cuprindă cel mult 0,1% zinc și 0,2% staniu și fier. Procentul de mangan și siliciu pe care-l conțin electrozii de fier nu trebuie

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 24

Condițiile de analiză a aliajelor la stiloscopul SL-11 cu ajutorul penei fotometrice

Tipul aliajului	Elementul care se determină	Gama de concentrații %	Lungimile de undă ale perechilor analitice de linii Å	Regimul sursei de lumină
Oțeluri și fonte	Mangan	0,2—2,0	Mn 4 783,4—Fe 4 789,6	Arc: $I = 4$ A; electrodul permanent este un disc de cupru de 1,5—2 mm grosime; intervalul analitic de 2,5 mm. Timpul de calcinare 20—30 s
	Crom	0,01—0,5	Cr 5 204,5 / Cr 5 206,0 } Fe 5 202,3	
	Crom	0,3—5,0	Cr 5 345,8—Fe 5 341,0	
	Crom	6—20	Cr 5 348,3—Fe 5 341,0	
	Crom	6—20	Cr 4 922,3—Fe 4 919,0	
	Wolfram	1—18	W 5 053,3—Fe 5 049,8	
	Vanadiu	0,1—0,7	V 4 379,2—Fe 4 375,9	
	Vanadiu	0,5—3,0	V 4 875,5—Fe 4 878,2	
	Nichel	0,4—2,0	Ni 4 714,4—Fe 4 707,3	
	Molibden	0,1—1,5	Mo 5 533,0—Fe 5 501,5	
	Titan	0,1—1,0	Ti 4 991,1—Fe 5 001,9	
	Siliciu	0,8—4,0	Si 6 347,0—Fe 6 400,0	Scînteie de joasă tensiune: $I = 4$ A: electrodul permanent este un disc de cupru; intervalul analitic de 2 mm. Timpul de calcinare în scîntei 60 s
	Siliciu	0,5—6,0	Si 6 347,0—Cu 6 325,4	

Scanned with OKEN Scanner

Aliaje pe bază de cupru	Staniu	0.5—10	Sn 4 524,7—Cu 4 530,8	Arc: $I = 4$ A; electrodul permanent este un disc de cupru de 1,5—2 mm grosime; intervalul analitic de 2 mm. Timpul de calcinare 20—40 s
	Zinc	0.1—10	Zn 4 722,2—Cu 4 704,6	
	Plumb	3—30	Pb 5 005,4—Cu 5 016,6	
	Nichel	0.5—5.0	Ni 4 714,4—Cu 4 704.6	
	Mangan	0.5—6,0	Mn 4 709,7—Cu 4 704,6	
	Fier	0,2—2,0	Fe 4 383,6—Cu 4 378.2	
	Fier	1—6,0	Fe 5 232,9—Cu 5 245.4	
Aliaje pe bază de aluminiu	Cupru	0,2—2,0	Cu 5 105,5—Fe 5 110.4	Arc: $I = 2$ A; electrodul permanent de fier „Armco“; intervalul analitic de 2 mm
	Cupru	2—10	Cu 5 292,5—Fe 5 302,3	
	Magneziu		Mg 5 172,7—Fe 5 168.9	
	Mangan	0,2—2,0	Mn 4 783,4—Fe 4 789.6	Electrodul permanent de cupru; celelalte condiții sînt aceleași ca pentru cupru și magneziu
	Zinc	0,2—3,0	Zn 6 362,3—Fe 6 393,6	
	Fier	0,4—3,0	Fe 5 283,6—Cu 5 292,5	
	Siliciu	1—15	Si 6 371,1—Fe 6 393.6	Scînteie de joasă tensiune: $I = 2$ A; electrodul permanent de fier „Armco“

Scanned with OKEN Scanner

să depășească 0,1—0,15%. Cei mai buni sînt electrozii construiți din fier foarte pur.

Determinarea fiecărui element din aliajul care se analizează se face în modul următor: se măsoară la 4—5 etaloane intensitatea relativă a perechii analitice alese. Măsurarea se face luîndu-se media a 30—50 de citiri. Acest număr de citiri se obține în urma repetării analizei fiecărui etalon de 3—4 ori.

Dacă concentrația elementului care se determină variază între limite largi, atunci pentru unele etaloane trebuie slăbită linia elementului care se determină, iar pentru altele, linia de comparație. Această schimbare a liniei care urmează să fie slăbită necesită recalcularea rezultatelor. Cînd se micșorează intensitatea liniei de bază, se scade 100 din indicațiile penei fotometrice. Dacă, însă, se slăbește linia elementului de determinat trebuie să se scadă din 100 indicațiile penei. Indicațiile astfel convertite se folosesc la construirea unei diagrame. Valorile concentrațiilor elementului în etaloane (în procente) se notează pe axa absciselor. Pe axa ordonatelor se notează indicațiile corespunzătoare ale penei. Unind cu o curbă continuă punctele din planul de coordonate, se obține diagrama de etalonare, care se folosește pentru determinarea concentrației elementului conținut în probele cercetate.

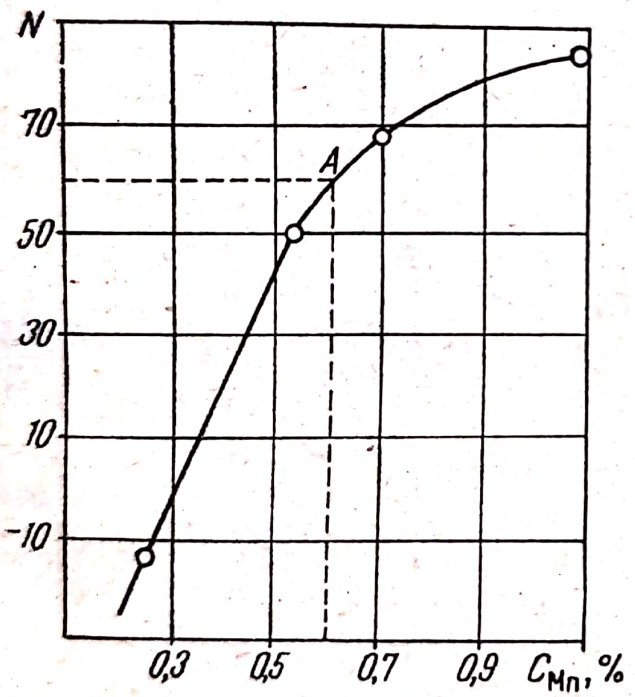


Fig. 32. Curba de etalonare pentru determinarea manganului cu ajutorul penei fotometrice la stiloscopul SL-11. Pe axa orizontală sînt puse concentrațiile manganului în etaloane, iar pe axa verticală, intensitatea relativă a perechilor analitice.

În fig. 32 este dată curba de etalonare pentru determinarea manganului în oțelurile slab aliate. S-a folosit perechea de linii Mn 4 783,4 — Fe 4 789,6 Å. Cînd conținutul de mangan era de 0,25% s-a slăbit linia Fe 4 789,6 Å, iar în celelalte cazuri, linia Mn 4 783,4 Å.

Scanned with OKEN Scanner

Indicațiile penei pentru probele care se analizează se iau făcîndu-se media a 5—10 măsurători (de obicei în aceeași poziție a probelor) și se convertesc în același mod ca la etaloane.

Să admitem, de exemplu, că pentru proba supusă analizei s-a obținut indicația penei de 40%. S-a slăbit linia impurității. După convertire obținem 100% — 40% = 60%. Acestei valori a ordonatei îi corespunde pe diagramă (fig. 33) punctul *A*. Coborînd din el o verticală, se citește pe axa absciselor concentrația căutată (0,61%).

Pentru fiecare element se construiește o diagramă de etalonare separată. Cu ajutorul diagramelor construite pentru un tip de aliaj nu trebuie să se analizeze alte aliaje cu compoziție chimică mult diferită. De exemplu, cu aceeași curbă de etalonare nu se poate determina manganul în oțelurile slab aliate și în fonte.

9. Stilometrul ST-7

Stilometrul este un stiloscop completat cu un dispozitiv fotometric și servește la analiza spectrală cantitativă. În fig. 33 este reprodusă schema sa optică. Lumina care provine de la arcul *1* trece prin condensorul *2* și prin fanta *3* și este dirijată, de prisma *4*, la obiectivul colimator *5*. Fasciculul de raze este descompus, în spectru, de prismele de dispersiune *6*—*8*. Prisma *10* rotește spectrul cu 180°, iar obiectivul *9* îl focalizează spre fața *ab* a prismei compuse *11*. Această față este argintată și ea reflectă o porțiune îngustă a spectrului în direcția penei fotometrice *12*, din partea stîngă. Partea mai mare a spectrului este reflectată de fața *ac* și trece prin pana fotometrică *22*. Ambele porțiuni ale spectrului sînt rotite de prismele *13* și *21* și sînt focalizate în cîmpul vizual al ocularului *17*, de sistemele de rotire *14*, *15* și *19*, *20*. Reducerea lor la un singur spectru dirijat în lungul axei optice este efectuată de prismele *16* și *18*.

Observatorul vede spectrul împreună cu o mică porțiune care se detașează în înălțime din el. Aducerea în cîmpul vizual al ocularului a porțiunii necesare a spectrului se face prin învîrtirea butonului *1* (fig. 34). Prin învîr-

Scanned with OKEN Scanner

tirea butonului *4* se deplasează partea principală a spectrului în raport cu porțiunea din el cuprinsă într-un cadru dreptunghiular. În modul acesta se pot apropia liniile situate într-un interval pînă la 400 Å.

Apropiind liniile unei perechi analitice, ele se așază în așa fel, încît în intervalul dintre ele să nu existe alte linii intense, care ar jena fotometrarea. Se recomandă ca fotometrarea să se execute cînd liniile de comparare au intensitate constantă. De aceea, poziția unei pene se reglează, iar egalitatea intensităților liniilor se realizează prin deplasarea celei de-a doua pene. În timpul comparării liniilor, intensitatea întregului cîmp vizual trebuie slăbită puțin.

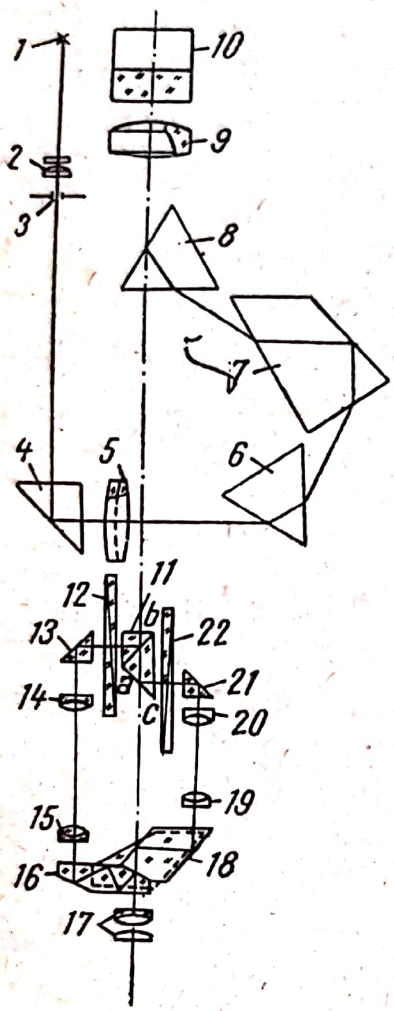


Fig. 33. Schema optică a stilometrului ST-7 (vedere de deasupra):
1 — sursă de lumină; — *2* condensor; *3* — fanta spectrală a stilometrului; *4* — prismă de reflexie; *5* — obiectiv colimator; *6, 7, 8* — sistem de prisme de dispersie; *9* — obiectivul lunetei; *10* — prismă rotativă; *11* — prismă compusă cu fețele *ab* și *ac* argintate; *12* și *22* — pene fotometrice; *13* și *21* — prisme rotative; *14, 15* și *19, 20* — lentile de inversare; *16* și *18* — prisme pentru apropierea porțiunilor spectrului și dirijarea lor în lungul axei optice; *17* — ocular.

Cînd se face analiza la stilometru trebuie să se dea o atenție deosebită pregătirii și așezării identice a probelor și a electrozilor permanenți. Stativul pentru fixarea electrozilor se montează, față de stilometru, după șablonul anexat *10*. Electrodul permanent se introduce pînă la refuz în vergea. Apoi proba de analizat *9*, pusă în clema *8*, se apropie de el, la o distanță egală cu mărimea intervalului analitic.

Condițiile de fotometrare trebuie respectate foarte riguros. În timpul calcinării probei trebuie să se focalizeze cu atenție imaginea întregului spectru, rotindu-se inelul ocularului și butonul situat în partea stîngă a corpului stilometrului. Liniile intense se pot egala mai precis.

Penele fotometrice se deplasează prin rotirea butoanelor *3*. Pe corpul penelor sînt fixate rigid niște scale. Ele se pot vedea

Scanned with OKEN Scanner

bine cînd se apasă pe butonul *2*, care aprinde becul de iluminare *7*. Acest bec este alimentat cu curent alternativ prin transformatorul *12*. Suma algebrică a indicațiilor scalelor caracterizează intensitatea relativă a liniilor care se compară.

Intensitatea relativă a perechii analitice obținute pen-

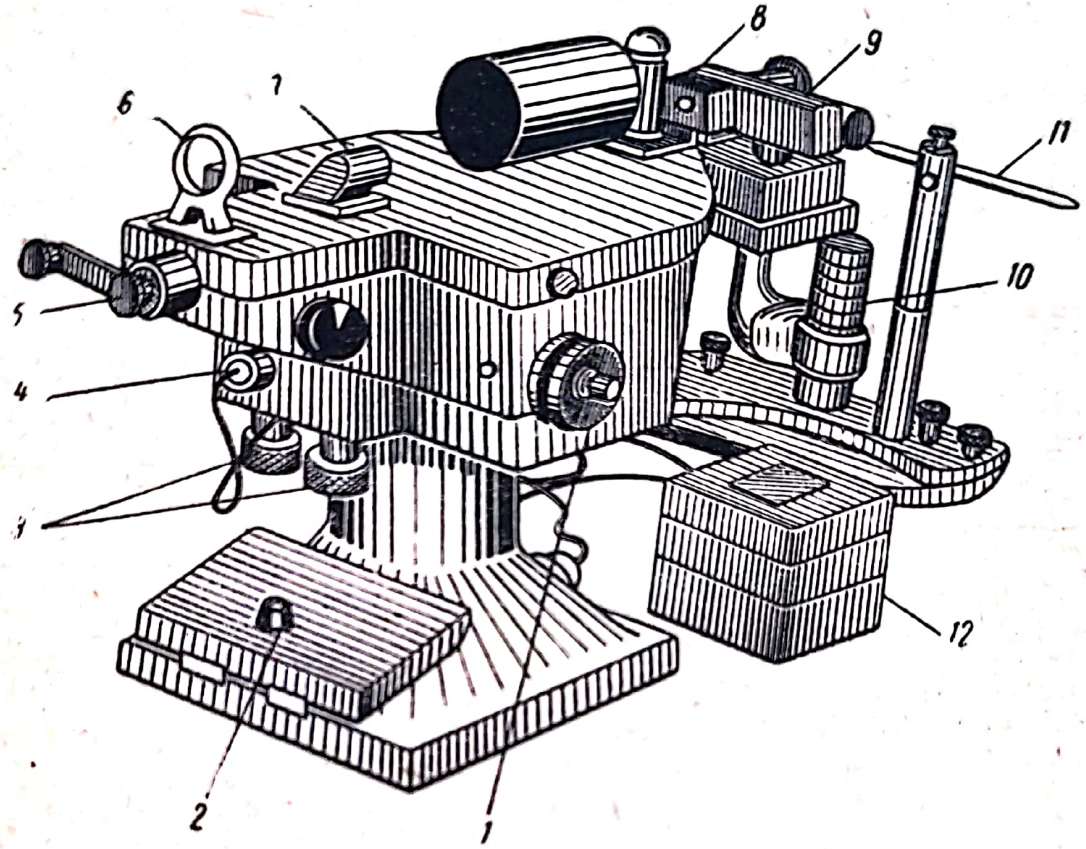


Fig. 34. Aspectul exterior al stilometrului ST-7:
1 — buton pentru rotirea prismelor de dispersie; *2* — buton pentru aprinderea becului de iluminare *7*; *3* — butoane pentru deplasarea penelor fotometrice și a scalelor lor; *4* — buton pentru apropierea liniilor; *5* — ocular; *6* — lentilă pentru observarea ecranului de către un observator miop; *7* — bec; *8* — menghine pentru strîngerea probei *9*; *10* — șablon; *11* — electrod permanent; *12* — transformator.

tru mai multe probe cu compoziția cunoscută se compară cu liniile elementului a cărui concentrație se determină. O variație liniară se obține în coordonatele: logaritmul concentrației elementului (lg C) — suma cititorilor pe scale (N). Pentru micșorarea erorii se fac cîte 5—10 citiri pentru fiecare dintre cele zece poziții diferite în care se pun probele etalon. În modul acesta, fiecare punct al diagramei reprezintă rezultatul a 50—100 de măsurători.

În fig. 35 sînt date graficele de etalonare pentru determinarea cromului în oțeluri. Dreapta *2* reprezintă variația lui N în funcție de lg C. Pentru obținerea acestui grafic

Scanned with OKEN Scanner

liniar sînt suficiente 3—5 etaloane. În practică sînt mai comode curbele care reprezintă direct legătura dintre concentrația C și intensitatea relativă (curba *1*). Pentru construirea lor îngrijită se ia o serie de puncte de pe graficele liniare corespunzătoare (dreapta *2*).

Pentru unul dintre etaloanele cu concentrație mijlocie este interesant să se noteze așezarea punctelor măsurătorilor repetate ale intensității relative. În alte lucrări acest etalon se folosește pentru controlul curent al diagramei permanente.

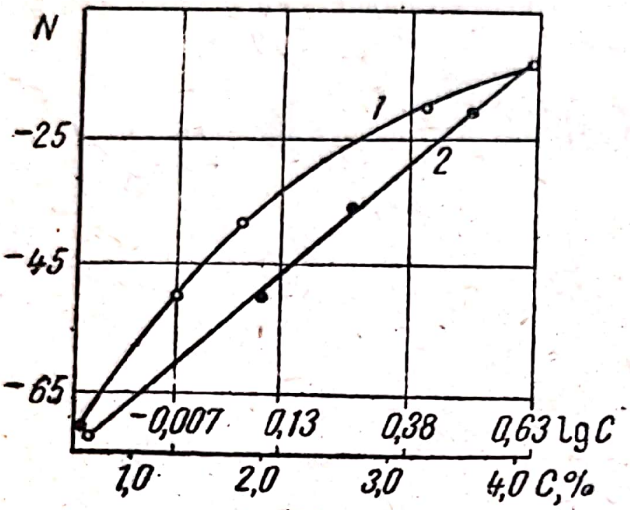


Fig. 35. Diagrama de etalonare pentru determinarea cromului în oțeluri cu ajutorul stilometrului ST-7:
1, 2 — respectiv, variația intensității relative a perechii analitice Cr 5345,8 Fe 5324,2 Å în funcție de concentrația (C) și de logaritmul concentrației (lg C) al cromului.

Se recomandă ca fotometrarea la stilometru să se facă într-o încăpere întunecoasă, deoarece, în asemenea condiții, ochiul este mai sensibil la variațiile mici ale intensității liniilor care se compară.

10. Analiza oțelurilor și a fontelor cu ajutorul stilometrului ST-7

Pentru determinarea majorității elementelor care formează aliaje în oțeluri și în fonte, se folosește ca sursă de lumină un arc de curent alternativ produs de un generator [34, 35]. Intensitatea curentului este de 4 A. Rezultate bune se obțin cu un electrod permanent de cupru, ascuțit în formă de trunchi de con, care are o suprafață de lucru cu diametrul de 1,5—2 mm. Lungimea intervalului analitic este de 2 mm.

Egalizarea intensităților liniilor spectrale se face mai precis cînd fanta stilometrului este deschisă mai mult. Dacă însă deschiderea fantei este prea mare, se poate ca liniile apropiate să se suprapună. În afară de aceasta, fondul se mărește considerabil. De aceea, deschiderea maximă admisibilă a fantei se alege experimental. În metodele descrise mai jos, ea este de 0,06—0,08 mm.

Scanned with OKEN Scanner

1. Determinarea manganului se face după liniile Mn 4 823,5 Å și Fe 4 859,7 Å, după o calcinare de 20—30 s. În cazul excitării în arc se observă un spectru intens și o sensibilitate ridicată a liniei manganului, la variația conținutului său în probă. Acest lucru asigură o bună reproductibilitate a rezultatelor. Eroarea de analiză, în cazul concentrațiilor de mangan de 0,3—1%, este de 4—5% din conținut.

2. Cu aceeași eroare se găsește conținutul de crom în oțelurile carbon și în oțelurile aliate. Perechea fotometrică de linii este Cr 5 208,4 — Fe 5 227,2 Å sau Cr 5 345,8 — Fe 5 324,2 Å. Timpul de calcinare este de 10—20 s.

3. Liniile wolframului își măresc considerabil intensitatea în primele secunde de ardere a arcului. De aceea, egalizarea liniilor perechii analitice W 4 843,8—Fe 4 859,7 Å se face la 40—60 s după amorsarea arcului. Eroarea de analiză este de 4% din concentrația măsurată.

4. Molibdenul se determină după liniile Mo 5 533,0 Å și Fe 5 554,9 Å. Pentru linia Mo 5 533,0 Å este remarcabilă variația intensității. De aceea, fotometrarea se execută în momentul intensității maxime a liniei molibdenului. Eroarea de determinare a molibdenului este de 3—4% din conținut.

5. Pentru determinarea nichelului se folosește perechea analitică Ni 4 714,4 — Fe 4 728,6 Å. Calcinarea prealabilă durează 40 s, iar durata măsurătorilor trebuie să fie limitată la 1,5 min. După trecerea acestui timp, intensitatea liniei nichelului slăbește sensibil. Celelalte condiții ale analizei sînt cele de mai înainte.

6. Vanadiul în oțelurile rapide (conținut de 1—3%) se determină prin compararea liniei V 4 875,5 Å cu linia Fe 4 859,3 Å a fierului. Timpul de calcinare prealabilă este de 40 s. Eroarea nu depășește 5% din conținut.

7. Pentru excitarea liniilor siliciului se folosește o scînteie de înaltă tensiune, deoarece liniile spectrale ale acestui element, convenabile pentru lucru, lipsesc în spectrul de arc. Generatorul de scînteie se conectează după o schemă complicată. Capacitatea circuitului de descărcare este de 0,02 μF, inductivitatea este de 0,01 mH, intensitatea curentului de 3—4 A, iar lungimea intervalului analitic, de 2,5 mm. Electrodul permanent este o vergea de

Scanned with OKEN Scanner

cupru electrolitic, ascuțită în formă de trunchi de con care are o suprafață de lucru cu diametrul de 3—4 mm.

La analiza fontelor se poate folosi un electrod de oțel carbon. Conținutul în siliciu al acestor oțeluri este redus, așa că pot fi considerate suficient de pure. Experiențele au dovedit că se obține o bună reproductibilitate a rezultatelor, dacă electrozii de oțel carbon se ascut în formă de trunchi de con. Se compară Si 6 347,0 Å cu linia Fe 6 301,5 Å. Calcinarea prealabilă durează 1,5 min.

Determinarea siliciului în oțeluri, unde linia Si 6 347,0 A se detașează puțin de pe fondul continuu, trebuie să se facă cu ajutorul diagramei construite fără calcinare prealabilă. Toate măsurătorile trebuie să se termine în cursul primelor 20—30 s de ardere a scînteii. Ca electrod permanent se folosește un electrod de cupru. Din această cauză, linia Fe 6 301,5 Å slăbește considerabil și în locul ei se folosește linia Fe 6 400,0 Å.

Eroarea de determinare a siliciului este de 3—4% din conținut.

Tabela 25

Condițiile analizei aliajelor pe bază de cupru

Elementele care se determină	Lungimile de undă ale liniilor spectrale, Å		Sursa de lumină și principalii ei parametri	Electrodul permanent
	ale elementului care se determină	ale elementului de comparație		
Zinc	Zn 4 680.1	Cu 4 651.1	Arc: $I = 4—5$ A	de cupru
Staniu	Sn 4 524.7	Cu 4 539,7	idem	de cupru
Mangan	Mn 4 754.0	Cu 4 704.6	idem	de cupru
Nichel	Ni 5 080,5	Cu 5 076.2	idem	de cupru
Nichel	Ni 4 714.4	Cu 4 651,1	idem	de cupru
Siliciu	Si 6 347.0	Cu 6 325.4	Scînteie de înaltă tensiune: $L = 0$; $C = 0{,}01$ μF: $I = 3$ A (schema simplă)	de cupru
Siliciu	Si 6 347.0	Fe 6 400,0	idem	de fier
Plumb	Pb 5 005.4	Cu 5 016,6	Arc: $I = 4—5$ A	de cupru
Plumb	Pb 4 057,8	Cu 4 022,7	Arc: $I = 8—9$ A	de cupru
Aluminiu	Al 5 696,5	N 5 666,6	Scînteie de înaltă tensiune: $C = 0{,}02$ μF; $L = 0{,}001$ mH; $I = 3$ A (schema complicată)	de cupru
Fier	Fe 4 383.5	Cu 4 378.2	Arc: $I = 6$ A	de cupru

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 26

Condițiile analizei aliajelor de magneziu și zinc și a aliajelor antifricțiune

Aliajele	Elementele care se determină	Lungimile de undă ale liniilor spectrale, Å		Sursa de lumină și principalii ei parametri	Electrodul permanent
		ale elementului care se determină	ale elementului de comparație		
Pe bază de magneziu	Mangan	Mn 4 823,5	Fe 4 859.7	Scînteie de înaltă tensiune: $C = 0{,}01$ μF; $L = 0{,}01$ mH; $I = 1{,}5$ A (schema complicată)	de fier
	Zinc	Zn 4 810,5	Fe 4 859.7		de fier
	Sodiu	Na 5 890,0	Fe 5 914,2		de fier
Pe bază de zinc	Plumb	Pb 5 608,8	N 5 666,6	idem	de cupru
	Aluminiu	Al 5 696,5	N 5 666,6	idem	de cupru
	Cupru	Cu 5 218,2	Fe 5 250,6	Scînteie de înaltă tensiune:	
	Cupru	Cu 5 292,5	Fe 5 287,9	$C = 0{,}01$ μF; $L = 0{,}05$ mH;	de fier
				$I = 1{,}5$ A (schema complicată)	de fier
	Magneziu	Mg 5 183,6	Fe 5 022.3	idem	de fier
	Magneziu	Mg 5 183.6	Cu 5 153,2	idem	de cupru
Aliaje antifricțiune	Cupru	Cu 5 153,2	Fe 5 139,2	idem	de fier
	Cupru	Cu 5 218,2	Fe 5 250,6	idem	de fier
	Plumb	Pb 5 608,8	Fe 5 615,6	idem	de fier
	Zinc	Zn 4 810,5	N 4 803,3	idem	de fier
	Zinc	Zn 4 810,5	Fe 4 859.7	idem	de fier

Scanned with OKEN Scanner

11. Analiza aliajelor neferoase cu stilometrul ST-7

Ca sursă de lumină se folosește arcul cu curent de 4 A, cu electrod permanent de nichel. Intervalul analitic este de 2,5 mm, iar timpul de calcinare prealabilă, de 30 s. Deschiderea fantei aparatului este de 0,1 mm.

Se fotometrează perechile de linii: Sn 4 524,7 — Cu 4 530,8 Å; Zn 4 680,1 — Cu 4 674,8 Å; Pb 5005,4 — Cu 5 016,6 Å.

Pentru linia plumbului este caracteristică variația foarte pronunțată a intensității și, de aceea fotometrarea trebuie să se execute în momentul intensității maxime. Eroarea de analiză este de 4—5% din conținutul de element care se determină.

În afară de bronzuri, la stilometru se poate studia și compoziția chimică a alămurilor, a aliajelor pe bază de cupru, aluminiu, magneziu și zinc, a aliajelor antifricțiune și a lipiturilor [34]. În tabelele 25—27 sînt indicate condițiile de analiză a acestor aliaje.

Tabela 27

Condițiile analizei aliajelor pe bază de aluminiu

Elementele care se determină	Lungimile de undă ale liniilor spectrale, Å		Sursa de lumină și principalii ei parametri	Electrodul permanent
	ale elementului care se determină	ale elementului de comparație		
Magneziu	Mg 5 183,6	Cu 5 153,2	Arc: $I = 2—4$ A	de cupru
Magneziu	Mg 5 183,6	Fe 5 202,3	Arc: $I = 2—4$ A	de fier
Fier	Fe 5 269,5	Cu 5 292,5	Arc: $I = 2—4$ A	de cupru
Mangan	Mn 4 823,5	Fe 4 859,7	Arc: $I = 2—4$ A	de fier
Siliciu	Si 6 371,1	Fe 6 400,0	Scînteie de înaltă tensiune: $C = 0{,}01$ μF; $L = 0{,}01$ mH; $I = 3$ A (schema simplă)	de fier
Cupru	Cu 5 105,5	Fe 5 110,4	Arc: $I = 2—4$ A	de fier
Cupru	Cu 5 292,5	Fe 5 269,5	Arc: $I = 2—4$ A	de fier
Crom	Cr 5 208,4	Fe 5 227,2	Arc: $I = 2—4$ A	de fier
Sodiu	Na 5 890,0	Fe 5 914,2	Arc: $I = 2—4$ A	de fier
Zinc	Zn 4 810,5	Fe 4 859,7	Arc: $I = 2—4$ A	de fier

Scanned with OKEN Scanner

12. Analiza pe baza timpului de ardere a substanței

Analiza cantitativă pe baza timpului de ardere a substanței. Metodele de analiză vizuală descrise în paragrafele precedente nu epuizează toate posibilitățile ei. Cînd se lucrează la stiloscop se reușește să se mărească precizia determinărilor făcîndu-se analiza pe baza timpului de ardere a substanței. Acest procedeu de analiză constă, în esență, în următoarele:

Între proba care se analizează și electrodul-suport se amorsează un arc electric. Materialul electrodului-suport nu trebuie să conțină elementele care urmează să fie determinate. În timpul arderii arcului (30—60 s) se depun vapori din substanța care se studiază pe suprafața din capătul electrodului-suport. Electrodul-suport, cu stratul de substanță care se formează pe el, se folosește ulterior ca unul dintre electrozii sursei de lumină. Al doilea electrod se face din material cu conținut diferit din elementele care urmează să se determine.

În cazul analizei oțelurilor se pot folosi vergele de cupru cu diametrul de 6—8 mm, ascuțite în formă de emisferă.

În ocularul stiloscopului se observă spectrul substanței care arde și se notează timpul în care intensitatea liniei alese a elementului care se determină se egalizează cu linia slabă a electrodului-suport. Timpul se măsoară cu cronometrul, din momentul în care se amorsează arcul (scînteia). Intervalul de timp măsurat este cu atît mai mare cu cît conținutul de element în vaporii depuși este mai mare. Durata de ardere a elementului transportat este măsura concentrației sale în probă. Pe baza unor probe cu compoziție cunoscută (etaloane) se construiesc diagrame de etalonare în coordonatele: concentrația elementului în aliaj — timpul de ardere a elementului care se determină. Diagrama obținută se folosește în lucrările ulterioare pentru determinarea conținutului elementului respectiv în diferite probe. Diagrama trebuie să se verifice cu etaloane în mod periodic (de 2—3 ori pe săptămînă).

Eroarea de analiză prin metoda arderii substanței este, de cele mai multe ori, de 5—10% din conținutul de element. Metoda descrisă și condițiile concrete de analiză sînt expuse în lucrările [87, 88].

Scanned with OKEN Scanner

Pentru transportul substanței se poate folosi și metoda luării probelor prin contact și scînteie. Această metodă constă, în esență, în aceea că proba care urmează să fie analizată și electrodul-suport se conectează la polii diferiți ai unui condensator încărcat cu curent continuu. Cînd electrodul-suport vine în contact cu proba se produce descărcarea condensatorului și, în același timp, transportul substanței. Substanța luată pe electrodul-suport se arde în arc sau în scînteie. Observarea spectrului substanței transportate poate fi utilizată cu rezultate bune la analiza calitativă a aliajelor complexe. Cînd se arde substanța transportată, spectrul conține numai liniile cele mai sensibile ale elementelor, ceea ce simplifică descifrarea lor.

Determinarea grosimii straturilor metalice de acoperire. La determinarea grosimii straturilor metalice de acoperire se folosește faptul că durata străpungerii stratului de acoperire depinde de grosimea acestuia. Pentru determinarea grosimii straturilor de acoperire, de cele mai multe ori se folosesc descărcări de mică putere, sub formă de scînteie sau de arc. Ca electrod permanent servește o vergea ascuțită în formă de con și cu o compoziție chimică calitativă deosebită de compoziția stratului de acoperire și a substratului.

În cursul arderii scînteii, intensitatea liniei elementului de acoperire, scade, iar intensitatea liniei elementului substratului, crește. Liniile elementului electrodului-suport se mențin aproximativ constante. De aceea pot exista mai multe procedee de evaluare a grosimii stratului de acoperire:

1. Se poate compara linia elementului de acoperire cu liniile elementului substratului.

2. Se poate compara linia elementului de acoperire (sau a elementului substratului) cu liniile materialului electrodului permanent.

În cazurile de mai sus se determină timpul în care liniile analitice alese devin la fel de intense. Folosind straturi de acoperire cu grosime cunoscută, se construiește în prealabil o diagramă de etalonare. Pe axa absciselor se pune grosimea stratului de acoperire, în microni, iar pe axa ordonatelor, timpul, în secunde. Eroarea de determinare este de 15—25% din valoarea măsurată [89, 90].

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL III

Metode fotografice de analiză spectrală

1. Aparate pentru înregistrarea fotografică a spectrelor

Pentru înregistrarea fotografică a unui spectru se folosesc diferite tipuri de spectrografe. Deosebirea de principiu dintre ele și stiloscop constă în faptul că ocularul pentru observarea vizuală a spectrelor este înlocuit cu o cameră pentru fotografierea lor. Celelalte particularități ale spectrografelor sînt, în fond, de natură constructivă.

Folosirea materialelor fotografice permite să se pătrundă în domeniul razelor ultraviolete. Spectrografele destinate fotografierii acestui domeniu trebuie să aibă piesele optice de cuarț. Piesele optice de sticlă se folosesc la spectrografe destinate domeniului vizibil al spectrului.

Atît spectrografele de cuarț, cît și cele de sticlă, se deosebesc după dispersia lor liniară. Prin dispersie liniară a unui aparat spectral se înțelege mărimea $\frac{\Delta n}{\Delta \lambda}$ care arată ce distanță ocupă pe placa fotografică intervalul de lungimi de undă egal cu o unitate (Δn = intervalul de lungime, $\Delta \lambda$ = intervalul de lungimi de undă). Dacă intervalul de 1 Å este întins pe spectrogramă pe o distanță mai mare, dispersia aparatului este mai mare.

În practică se folosește, de cele mai multe ori, mărimea inversă: $\frac{\Delta \lambda}{\Delta n}$. Acest raport arată ce interval de lungimi de undă (în Å) ocupă 1 mm de spectrogramă. Cu cît acest raport este mai mic, cu atît dispersia aparatului este mai mare și cu atît liniile cu lungimi de undă apropiate se separă mai bine pe spectrogramă.

Scanned with OKEN Scanner

O dispersie mare are spectrograful cu optică de schimb. Cu prismă de cuarț, dispersia lui în domeniul de 3 000 Å este egală cu 4,6 Å/mm, iar în domeniul de 4 000 Å este de 11,5 Å/mm. Pentru lucrul în domeniul vizibil al spectrului se montează o prismă de sticlă. În acest caz, în domeniul de 4 000 Å, 1 mm de spectrogramă ocupă o porțiune de spectru de 5,5 Å. Pentru domeniul verde al spectrului ($\lambda = 5\,000$ Å), dispersia este de 11,6 Å/mm și scade pe măsura creșterii lungimilor de undă. Spectrograful se folosește, de cele mai multe ori, la analizele de substanțe care dau spectre bogate în linii, precum și în cercetări științifice.

Pentru cercetări spectroscopice și analize practice în domeniul vizibil al spectrului este indicat spectrograful ISP-51. La acest aparat se livrează camere fotografice cu distanță focală mică ($F = 120$ sau 270 mm). Datorită luminozității mari a spectrografului se pot obține, cu camere fotografice mici, spectrele unor surse luminoase slabe, însă în acest caz, dispersia aparatului este redusă.

Majoritatea covîrșitoare a problemelor de analiză spectrală pot fi rezolvate cu ajutorul spectrografelor cu dispersie medie. Din această clasă de aparate face parte spectrograful ISP-28 (ISP-22). El este foarte răspîndit în practica laboratoarelor spectrale. Cu ajutorul lui se poate face analiza aliajelor și a metalelor, a minereurilor și mineralelor. Porțiunea de spectru convenabilă pentru lucru este cuprinsă între 2 000 și 4 000 Å. În domeniul vizibil, acest aparat, are dispersie mică. De exemplu pentru domeniul spectral ($\lambda = 6\,000$ Å), dispersia liniară este egală cu 110 Å/mm, pe cînd pentru $\lambda = 2\,000$ Å ea este de 3,5 Å/mm, iar pentru $\lambda = 3\,100$ Å este de 16 Å/mm.

În fig. 36 este reprezentată schema optică a spectrografului ISP-28 cu sistem de iluminare standard cu trei lentile. Imaginea sursei de lumină *1* este proiectată, de lentila *2*, pe diafragma-revolver *3*, situată lîngă lentila *4*. Condensatorul *5* se fixează chiar lîngă fanta spectrografului și produce o iluminare mai uniformă a acesteia în înălțime. Fanta spectrală *6* lasă să treacă un fascicul îngust de raze, care umple obiectivul colimatorului *7*, și care constă dintr-o oglindă concavă cu diametrul de 40 mm și distanța focală 703 mm. După ce a fost reflectat de oglindă, fasciculul de raze paralele cade pe prisma triunghiulară

Scanned with OKEN Scanner

8 și este descompus în spectru. Cu ajutorul obiectivului *9* al camerei fotografice, spectrul este focalizat în planul plăcii fotografice *10*.

Toată partea optică a spectrografului, cu excepția lentilelor de iluminare, se montează de fabrica constructoare.

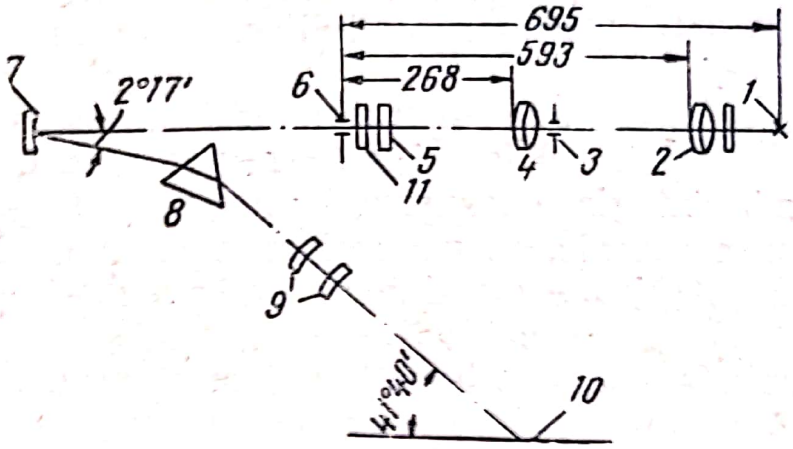


Fig. 36. Schema optică a spectrografului ISP-28:
1 — sursă de lumină; *2, 4, 5* — lentile condensoare; *3* — diafragmă-revolver; *6* — fantă spectrală; *7* — obiectiv colimator cu oglindă; *8* — prismă de dispersie; *9* — obiectivul camerei fotografice; *10* — placă fotografică; *11* — atenuator cu trepte sau diafragmă.

Lentilele de iluminare se montează cînd se pregătește spectrograful pentru lucru.

După ce s-au montat electrozii (cel mai bine este să se folosească electrozi ascuțiți în formă de con), se aprinde becul pentru iluminare montat într-un stativ. Prin deplasarea electrozilor se face ca imaginea lor să fie situată simetric față de indicatorul în formă de cruce de pe capacul fantei. Aceasta permite să se fixeze electrozii aproximativ pe axa optică. Așezarea mai precisă a lor pe axa optică se face observîndu-se spectrul din partea locașului casetei. În acest scop se deschide fanta la maximum (0,4 mm) și se limitează înălțimea ei cu ajutorul diafragmei la 1 mm. Apoi se amorsează sursa de lumină (arc sau scînteie) și, observînd din partea din dreapta a crestăturii locașului casetei, se caută imaginea electrozilor în lumină verde. Ea trebuie să se găsească în centrul diafragmei obiectivului camerei fotografice. La această situație se ajunge deplasînd electrozii la dreapta și la stînga, în sus și în jos. Imaginea nu trebuie să se deplaseze cînd se fixează stativul la diferite distanțe de fantă.

Scanned with OKEN Scanner

După ce s-a găsit poziția corectă a electrozilor, se procedează la montarea primului condensor ($F = 75$ mm). Condensorul se așază în așa fel, încît geamul plan de protecție să fie îndreptat spre surse de lumină.

Punerea la punct definitivă a spectrografului se poate face prin fotografierea spectrului cu fanta spectrografului nediafragmată în înălțime. Marginile spectrului trebuie să fie clare, iar înnegrirea liniilor, uniformă pe toată înălțimea lor.

Cînd se instalează aparatul, trebuie să se verifice dacă punctul zero al fantei este reglat corect. Învîrtind șurubul micrometric deasupra fantei, în sens contrar acelor unui ceasornic, se notează momentul în care apare spectrul. Se stabilește diviziunea corespunzătoare și de la ea se face citirea deschiderii fantei.

Se verifică dacă cuțitele fantei sînt curate. Prezența unor benzi orizontale care intersectează spectrul arată că cuțitele sînt murdare. Pentru curățirea fantei, ea se deschide complet (de 0,4 mm), se scoate suportul condensatorului și se introduce între cuțite o bucată mică de hîrtie de calc curată, împăturită în patru. Se mișcă încet, în același sens, bucata de hîrtie de calc, strînsă între cuțite. Se continuă această operație pînă cînd se îndepărtează complet praful de pe cuțitele fantei.

Pregătirea aparatului pentru lucru se termină cu verificarea focalizării spectrului. În acest scop se fotografiază 8—10 spectre ale fierului, la diferite diviziuni ale șurubului micrometric situat dedesubtul fantei. Fotografierea spectrelor se face cu deschiderea de 0,005 mm a fantei și cu timpul de expunere de 10 s. Intensitatea curentului arcului este de 5—6 A. Cînd se fotografiază spectrele, diviziunile șurubului micrometric care deplasează fanta în lungul axei optice se modifică din 0,5 în 0,5 mm. Dintre toate spectrele obținute se caută acelea în care imaginea liniilor este cel mai bine conturată. Diviziunea corespunzătoare acestui spectru se fixează, pentru a se lucra mai departe cu ea.

Cînd se fotografiază spectrele, înălțimea fantei spectrografului se limitează cu ajutorul diafragmei. De aceea, adeseori se fotografiază spectrele cu caseta fixă și se descoperă succesiv diferite porțiuni ale fantei spectrografului, prin așezarea în dreptul ei a unei anumite diafragme în trepte. În acest caz, spectrele nu se suprapun. Fără a

Scanned with OKEN Scanner

deplasa caseta, cu ajutorul diafragmei se pot fotografia șapte spectre, iar cu diafragma în trepte, nouă spectre, — a doua, a cincea și a opta treaptă folosindu-se simultan. Prin aceste trepte se pot fotografia cele trei spectre ale fierului, necesare pentru analiza calitativă. Înălțimea spectrului obținută la spectrograful ISP-28 (ISP-22) cu diafragmă oblică este de 2,5 mm, iar cu diafragmă în trepte, de 2 mm.

2. Proprietățile și prelucrarea materialelor fotografice

La analiza spectrală se folosesc pe scară largă metode fotografice de înregistrare a spectrului. În acest caz, ca receptor al luminii servește placa fotografică. Ea se compune dintr-un strat de emulsie fotografică, aplicat pe o placă plană de sticlă. Emulsia constă din cristale de bromură de argint distribuite în gelatină împreună cu o cantitate mică de iodură de argint. Dimensiunile cristalelor sau ale „granulelor" de halogenură de argint sînt diferite, mergînd de la 5μ pînă la cîteva zecimi de micron. De cele mai multe ori se întîlnesc granule cu diametrul de circa 1μ.

Sub influența luminii începe în granule o descompunere chimică a halogenurii de argint și apar atomi de argint metalic. În urma acestui fapt se formează o imagine invizibilă. Pentru a se obține o imagine vizibilă este necesară tratarea emulsiei fotografice cu un revelator. Sub acțiunea reactivilor chimici care intră în compoziția revelatorului, în cristalele care au suferit influența luminii se produce descompunerea mai departe a halogenurii de argint. În granulele care n-au absorbit lumină, halogenura de argint nu se descompune. Imaginea vizibilă constă, așadar, din atomi de argint metalic, și este negativă : locurile cele mai expuse la lumină ale plăcii fotografice apar cele mai întunecate, iar locurile mai puțin expuse apar mai luminoase.

Pentru a extrage din emulsia fotografică halogenura de argint care n-a reacționat chimic se cufundă placa fotografică într-o soluție de fixator. Fixatorul dizolvă cristalele halogenurii de argint și le îndepărtează din emulsia fotografică. Argintul metalic, însă, nu se dizolvă. După fixare, placa fotografică nu mai reacționează la lumină.

Scanned with OKEN Scanner

Înnegrirea plăcii fotografice depinde de intensitatea I a luminii care cade pe ea și de timpul t de expunere. Mărimea $H = kIt$, unde k este coeficient de proporționalitate, se numește cantitate de iluminare sau expunere. Curba care reprezintă variația înnegririi S în funcție de logaritmul expunerii se numește curba caracteristică a plăcii fotografice. O curbă caracteristică tipică este reprezentată în fig. 37. Din această figură rezultă că, la expuneri foarte scurte, placa fotografică nu este sensibilă la lumină. Expunerea minimă la care se produce înnegrirea plăcii se numește *prag de sensibilitate* (proiecția segmentului de curbă de la origine pînă în punctul A pe axa lg H).

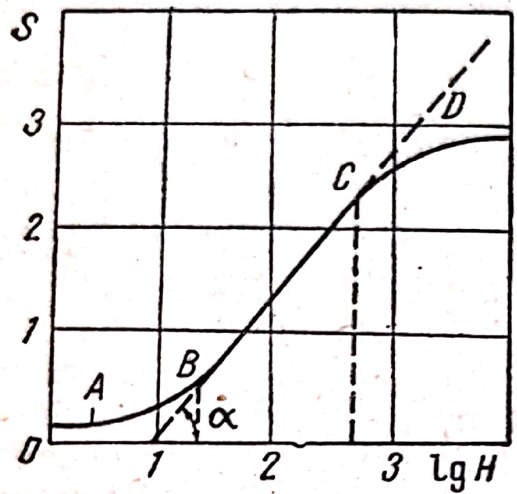


Fig. 37. Curba caracteristică a unei plăci fotografice.

O slabă înnegrire a plăcilor fotografice (voal) poate fi provocată de un revelator care descompune slab halogenura de argint, care n-a fost supusă acțiunii luminii. De aceea, curba caracteristică începe cu înnegriri mai mari decît zero.

Curba caracteristică se poate descompune în trei părți. Partea centrală rectilinie BC dă legătura cea mai simplă, proporțională, între S și lg H, și anume: $S = \gamma \lg H - i$. Factorul γ, egal cu tangenta unghiului de înclinare a dreptei (tg α), se numește de obicei factor de contrast. Partea rectilinie a curbei caracteristice se numește regiunea expunerilor normale. Proiecția acestei porțiuni pe axa lg H caracterizează emulsia și arată în ce interval logaritmul expunerii este proporțional cu înnegrirea. Porțiunea AB a curbei, de la pragul de sensibilitate pînă la partea rectilinie, se numește regiunea de subexpunere, iar porțiunea CD, de deasupra părții rectilinii, se numește regiunea de supraexpunere. În analiza spectrală se lucrează, de obicei, în regiunea expunerilor normale. La plăcile suprasensibile [1]), regiunea expunerilor normale este mai

[1]) In U.R.S.S., pentru determinarea sensibilității materialelor fotografice se folosește sistemul GOST (2817-45).

mare decît la plăcile cu sensibilitate slabă. Curba caracteristică a unei plăci fotografice se poate construi pe baza spectrului fotografiat printr-un atenuator cu nouă trepte, montat în fața fantei spectrografului.

Atenuatorul cu trepte constă dintr-o plăcuță de cuarț pe care sînt aplicate straturi uniforme de platină. Cu cît stratul de platină este mai gros, cu atît lumina va fi absorbită mai puternic. Raportul dintre intensitatea luminii care trece prin treapta respectivă și intensitatea luminii care cade pe ea se numește transmisia treptei. În funcție de transmisia treptelor, diferitele porțiuni ale fantei vor fi expuse la o lumină cu diferite intensități. Ca atare, fiecare linie spectrală de pe placa fotografică va fi împărțită în porțiuni mai mult sau puțin înnegrite. În fișa tehnică a atenuatorului se găsesc logaritmii transmisiei treptelor, care diferă cu o valoare constantă de logaritmii intensității. Apoi, se notează pe axa absciselor logaritmii transmisiei (logaritmii intensității), iar pe axa ordonatelor, gradele de înnegrire corespunzătoare. Punctele obținute se unesc printr-o curbă continuă. Curba caracteristică permite ca, pe baza gradului de înnegrire măsurat al liniilor spectrale, să se găsească intensitatea acestora.

O placă fotografică reacționează în mod diferit la lumină cu diferite lungimi de undă, adică are o sensibilitate spectrală diferită. Emulsiile care conțin halogenuri sînt practic insensibile la lumina roșie, portocalie și galbenă și reacționează foarte slab la lumina verde. Sensibilitatea maximă a lor se observă în domeniul violet al spectrului. Pentru mărirea sensibilității emulsiei fotografice în domeniul vizibil, plăcile fotografice se tratează cu diferiți coloranți organici. În urma acestei sensibilizări se obține posibilitatea de a fotografia spectre atît în domeniul vizibil, cît și în cel infraroșu apropiat al spectrului (pînă la 12 000 Å).

Analiza spectrală fotografică se face, în special, în domeniul ultraviolet al spectrului (2 400—4 000 Å). În acest interval de lungimi de undă se pot folosi orice plăci fotografice. Cele mai întrebuințate sînt plăcile diapozitive. Se fabrică și plăci fotografice speciale, de calitate superioară, pentru analiza spectrografică, numite plăci „spectrografice", care sînt niște plăci diapozitive ameliorate.

În domeniul lungimilor de undă de 2 400 Å sau mai scurte, sensibilitatea plăcilor fotografice se micșorează

Scanned with OKEN Scanner

repede, din cauza absorbției puternice de către gelatină a radiațiilor cu lungime mică de undă. Pentru mărirea sensibilității plăcilor fotografice în acest domeniu, ele se tratează cu o soluție de salicilat de sodiu.

În funcție de lungimea de undă a luminii care cade pe placa fotografică, coeficientul de contrast al ei variază. În domeniul vizibil, el este mai mare decît în ultraviolet. Plăcile pentru analiză spectrală au un coeficient de contrast aproximativ constant, egal cu 1—1,5, în domeniul 2 500—3 200 Å. Coeficientul de contrast al plăcilor fotografice depinde și de condițiile în care se face developarea. La plăcile care au fost developate la temperatură joasă sau care au stat în revelator prea puțin timp, coeficientul de contrast este mai mic.

O proprietate importantă a unei plăci fotografice este puterea de separare a ei. Ea este determinată de numărul de linii, fotografiate pe 1 mm de lungime a plăcii fotografice, care pot fi observate separat cu o mărire corespunzătoare. Puterea de separare depinde de mărimea granulelor plăcii fotografice. Ea este mai mare la plăcile de contrast cu granulație fină și mai mică la plăcile supra-sensibile cu granulație mare. Plăcile fotografice „spectrografice" au o putere de separare de 75—95 linii pe 1 mm. Pe aceste plăci fotografice, chiar și liniile spectrale foarte înguste se vor contopi, dacă ele sînt situate în spectrograme la distanța de 0,01 mm sau mai mică. Puterea de separare a plăcilor fotografice depinde și de revelator. Dacă plăcile se tratează într-un revelator rapid, puterea de separare este mai mică, iar dacă se tratează într-un revelator lent, ea este mai mare.

Prelucrarea plăcilor fotografice. După expunere, plăcile fotografice se prelucrează în revelator. De cele mai multe ori se folosește un revelator standard.

Cînd volumul de lucrări este mic se recomandă să se prepare un revelator din două soluții. Un astfel de revelator se poate conserva un timp îndelungat. Înainte de întrebuințare se amestecă cele două soluții în cantități egale.

Revelatorul trebuie păstrat la întuneric, în flacoane închise cu dop de sticlă șlefuit. Sub influența oxigenului din aer, revelatorul se oxidează și își pierde puterea revelatoare. După întrebuințare, revelatorul se toarnă înapoi în flacon și se astupă ermetic.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru prepararea revelatorului se dizolvă reactivii în apă distilată sau fiartă (40°C), în ordinea în care sînt indicați în tabele. Fiecare reactiv următor se dizolvă după ce s-a dizolvat complet cel precedent. Soluția obținută trebuie să fie filtrată.

Developarea plăcilor fotografice se face la lumină roșie (a celor suprasensibile, la întuneric) și durează atît timp cît este indicat pe ambalajul plăcilor. Temperatura revelatorului este de 20°C. Condițiile de developare trebuie să fie respectate cît mai exact. Scurtarea timpului de developare sau reducerea temperaturii revelatorului are ca rezultat obținerea unei imagini subexpuse (pe spectrogramă se obțin linii spectrale cenușii, în loc de negre). Mărirea timpului de developare peste cel stabilit contribuie la formarea unui voal pe placă. În mod asemănător influențează și ridicarea temperaturii revelatorului. De aceea, temperatura revelatorului trebuie menținută cu o precizie pînă la 1°C. Revelatorul mai rece trebuie încălzit, iar cel prea cald, trebuie răcit. Pentru o developare uniformă se recomandă să se agite chiuveta cu revelator.

Placa fotografică developată se clătește cîteva secunde cu apă rece curată și se pune în fixator. Adeseori se folosește un fixator acid, în care se oprește repede efectul revelatorului. Pentru ca emulsia plăcii fotografice să devină mai rezistentă se folosește un fixator tanant.

Pentru prepararea fixatorului se procedează la fel ca la prepararea revelatorului.

Fixarea plăcilor fotografice se face la lumină roșie sau la întuneric. Pentru dizolvarea completă a bromurii de argint se recomandă să se fixeze placa fotografică pînă cînd devine transparentă și apoi să se țină, încă tot atît timp, în fixator. Prelucrarea mai departe a plăcilor fotografice se face la lumină.

După fixare, placa trebuie spălată bine în apă rece. Pentru ca să se conserve un timp îndelungat, trebuie să se spele placa timp de 20 min. În practica uzinelor, cînd nu trebuie să se păstreze plăcile fotografice mai mult de cît 3 luni, timpul de spălare poate fi scurtat la 5 min.

Placa fotografică spălată trebuie să fie uscată. Pentru grăbirea procesului de uscare se suflă pe placă un curent de aer cu ajutorul unui ventilator de masă. Placa se așază vertical pe un suport și se usucă timp de 5—10 min.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă plăcile au fost tratate cu fixator tanant, ele se pot usca în 2—3 min, într-un curent de aer cald. Cel mai simplu lucru este ca între ventilator și suportul pentru plăci să se pună un reșou electric, dar trebuie să se aibă în vedere că dacă temperatura aerului este prea ridicată, emulsia plăcii fotografice se poate topi. Trebuie să se evite prăfuirea plăcilor fotografice în timpul uscării.

Nu trebuie să se atingă cu degetele partea cu emulsie a plăcilor, deoarece, în acest caz, emulsia se poate deteriora în mod ireparabil.

3. Analiza spectrografică calitativă

Analiza spectrală calitativă permite să se stabilească ce elemente chimice intră în compoziția unei substanțe care se examinează. Această problemă poate fi rezolvată prin metode de analiză vizuale sau spectrografice. Avantajul analizei calitative spectrografice constă în caracterul ei documentar și în posibilitatea verificării și precizării rezultatelor obținute.

În cazul analizei vizuale, spectrul se studiază în timpul arderii unui arc sau a unei scîntei. Cînd se lucrează la spectrograf, procesul de obținere a spectrului se separă de stadiul studierii acestuia. Aceasta permite să se folosească instrumente care asigură măsurarea exactă a lungimilor de undă ale liniilor necunoscute și să se evite o parte din concluziile greșite asupra compoziției probei. Mai este important și faptul că spectrogramele pot cuprinde o gamă largă de lungimi de undă, începînd de la ultravioletul depărtat și sfîrșind cu domeniul vizibil și infraroșu al spectrului. Pe baza unei singure spectrograme se poate determina ce elemente intră în compoziția unei probe.

La analize spectrale calitative se recurge cînd se studiază compoziția minereurilor și mineralelor, a metalelor și aliajelor, a materialelor biologice și a chimicalelor.

Materialul electrodului permanent (grafit, metale pure etc.) nu trebuie să cuprindă elementele care urmează să fie determinate.

Obiectele care se analizează pot conține diferitele elemente în concentrații de la cîteva zecimi de procent pînă la cîteva miimi de procent sau mai puțin. Cînd elementul

Scanned with OKEN Scanner

se găsește în concentrații mari, pe spectrogramă pot apărea majoritatea liniilor sale. Pe măsură ce conținutul de element al probelor se micșorează, numărul de linii din spectru și intensitatea lor se micșorează și ele. Ultimele linii care dispar sînt cele mai sensibile și, de aceea, ele se numesc „linii ultime". De cele mai multe ori ele sînt linii de rezonanță care iau naștere în urma trecerii atomilor în stare normală de pe primul nivel excitat.

În tabela 2 sînt date liniile sensibile ale elementelor celor mai răspîndite [14]. Cele mai multe dintre ele sînt situate în domeniul ultraviolet al spectrului. În dreptul fiecărei linii este indicată intensitatea aproximativă cînd excitarea spectrului are loc în arc și în scînteie. Din această tabelă rezultă că majoritatea elementelor chimice au linii care se excită bine în arc electric. În aceste surse are loc o transformare intensă a substanței în vapori și se creează condiții favorabile pentru excitarea atomilor neutri, precum și a ionilor unor elemente. Scînteia electrică poate fi utilizată pentru excitarea liniilor halogenilor, fosforului, carbonului, sulfului și ale altor elemente greu excitabile.

Fotografierea spectrului în domeniul ultraviolet poate fi făcută la spectrografe cu optică de cuarț, în special la spectrograful ISP-28 (ISP-22). Acest instrument are, în domeniul lungimilor de undă de 2 000—3 000 Å, o dispersie care permite să se facă cu succes analiza spectrală a multor elemente, inclusiv a celor cu multe linii.

Fierul, cobaltul, manganul, vanadiul, cromul, wolframul, molibdenul, titanul și alte elemente dau spectre cu linii numeroase. Spectrele probelor în compoziția cărora intră aceste elemente în cantități mari se descifrează mai greu. În aceste cazuri este bine să se obțină spectrograme la aparate cu dispersie mare, de exemplu la spectrograful KSA-1 cu piese optice de cuarț sau de sticlă, la spectrograful ISP-51 ș.a.m.d.

Dacă urmează să se determine concentrații foarte mici trebuie să se țină seamă de existența fondului continuu al spectrogramei. El poate apărea din cauza difuziunii luminii pe piesele optice sau din cauza diferitelor linii spectrale estompate. În unele cazuri, fondul constă din spectrele moleculelor. În arc, cînd se lucrează cu electrozi de cărbune, este deosebit de intens spectrul moleculelor cian,

Scanned with OKEN Scanner

care cuprinde benzile de 3 500—3 590 Å, 3 750—3 885 Å și 4 050—4 215 Å. Cînd se lucrează în domeniul vizibil al spectrului, poate apărea puternic fondul provocat de lumina particulelor incandescente ale probei. Există și alte cauze care provoacă apariția fondului continuu [3].

O slăbire considerabilă a fondului spectrogramei poate fi realizată prin îngustarea fantei aparatului. Pe măsură ce se micșorează lățimea fantei, înnegrirea fondului scade mai repede decît înnegrirea liniilor spectrale. De obicei, pentru analiza calitativă se folosește o fantă de 0,005—0,01 mm lărgime.

Alegerea timpului de expunere se face ținîndu-se seamă de sensibilitatea plăcilor fotografice, de sursa de lumină, de regimul ei, de modul în care se introduce substanța în ea și așa mai departe. Cînd se lucrează cu arc de curent alternativ ($I = 4 - 5$ A), pentru analiza metalelor și a aliajelor, expunerea este de aproximativ 30—90 s, iar cînd se ard pulberi și săruri, ea se alege astfel, încît proba luată să ardă complet.

Pentru a determina timpul de ardere completă se fotografiază spectrele pe o placă, fără a se întrerupe arderea arcului, și se deplasează caseta, împreună cu placa fotografică, la intervale de 20—30 s. În modul acesta se iau 8—12 clișee ale spectrelor probei care se studiază. Pe spectrogramele astfel obținute, intensitatea liniilor unor elemente scade repede, iar a altora rămîne neschimbată multă vreme sau chiar crește. Prin urmare, trecerea diferitelor elemente în vapori are loc cu viteze diferite. Timpul de ardere a diferitelor elemente este egal cu suma timpului de expunere a tuturor spectrelor în care apar liniile acestor elemente. Timpul de ardere a întregii probe este determinat de prezența în spectru a liniilor sensibile ale elementelor care se transformă în vapori. În astfel de cazuri ne putem mărgini, în practică, la timpul în care intensitatea liniilor scade de 10—20 de ori (înnegrirea se micșorează aproximativ cu 1,0—1,3), în comparație cu spectrul cel mai intens.

Spectrele probelor sub formă de pulbere se fotografiază pe etape. În perioada inițială a arderii arcului (60—90 s) se obține un spectru al componenților probei ușor volatili (elementele alcaline, alcalino-pămîntoase și altele). Apoi, fără a se stinge arcul, se deplasează dia-

Scanned with OKEN Scanner

fragma sau caseta cu placa fotografică din fața fantei spectrografului și se arde complet proba în arcul cu curent de intensitate mai mare. În acest spectru se caută liniile elementelor greu volatile.

Pentru descifrarea spectrelor probelor trebuie să se fotografieze alături de ele spectrele fierului. Pentru ca să nu se producă o deplasare a spectrelor unul față de altul nu trebuie să se miște caseta, ci trebuie să se fotografieze fiecare spectru următor cu ajutorul unei diafragme cu trepte sau al unei difragme cu fereastră oblică.

Spectrul fierului, fotografiat alături de spectrele probelor care se studiază, înlesnește considerabil efectuarea analizei calitative. Lungimile de undă ale liniilor fierului sînt determinate suficient de precis și în raport cu ele se pot calcula lungimile de undă ale liniilor elementelor care există în probă. Lungimile de undă ale liniilor fierului sînt indicate în atlasele de linii spectrale. Un astfel de atlas a fost prezentat mai înainte, pentru domeniul vizibil al spectrului. Atlasul dă imaginea mărită de 20 de ori, corespunzătoare puterii de mărire a spectroproiectorului. Atlasele speciale publicate [15—17] au aceeași mărire, dar cuprind o gamă mai mare de lungimi de undă. Pe lîngă aceasta, în ele se dau și spectrele în scînteie ale fierului.

În afară de atlasele spectrului fierului, în laborator trebuie să existe și tabele de linii spectrale [14].

Pentru examinarea spectrogramelor se folosesc spectroproiectoare sau microscoape de măsură.

Compararea spectrului fierului cu imaginea sa din atlas poate începe cu căutarea următoarelor grupe de linii mai caracteristice: 2 395,4 — 2 413,13 Å; 2 582,3 — — 2 600,2 Å; 2 950,2 — 2 973,2 Å; 3 016,2 — 3 021,1 Å 3 067,2 — 3 100,7 Å; 3 306,0–3 384,0 Å.

În afară de aceste linii se pot folosi și alte linii caracteristice ale fierului. Lungimile de undă ale liniilor intermediare se determină comparînd imaginea spectrului de pe ecranul spectroproiectorului cu atlasul.

După studierea spectrului fierului se procedează la determinarea lungimilor de undă ale liniilor descoperite în spectrele probelor care se cercetează.

În primul rînd se îndreaptă atenția asupra liniilor spectrale ale elementelor foarte răspîndite. Elementele care

Scanned with OKEN Scanner

se întîlnesc rar sau care se excită mai greu în sursa de lumină respectivă (pămînturile rare, gazele inerte etc.) pot fi excluse chiar de la început. În același timp trebuie să se țină seamă și de natura probei. Dacă se cercetează o probă de oțel industrial, n-are nici un sens să se caute în el liniile platinei, aurului, germaniului și ale altor asemenea elemente.

Calculul lungimii de undă a unei linii necunoscute și identificarea ei cu una dintre liniile indicate în tabelă este unul dintre procedeele analizei calitative. În unele cazuri particulare, problema poate fi puțin modificată. De exemplu, se poate folosi un atlas în care poziția liniilor impurităților este marcată prin niște linii trase în dreptul lor [16, 17, 19]. Cînd se lucrează la spectroproiector, se pune acest atlas pe porțiunea corespunzătoare a spectrului fierului. În dreptul semnului care coincide cu linia necunoscută din spectrul probei se citesc lungimea de undă corespunzătoare și simbolul elementului chimic. Se trage concluzia că acest element există în probă după ce se vor descoperi și alte linii ale lui. Dacă în spectru se descoperă numai cele mai sensibile linii ale elementului, este necesar să se verifice dacă nu există linii ale altor elemente suprapuse peste ele.

Pentru a stabili dacă în probă există elemente dinainte convenite se aleg din tabelele liniilor spectrale liniile cele mai intense ale acestor elemente și se caută aceste linii în spectru. Este necesar, însă, să se aleagă linii peste care nu se suprapun liniile altor elemente.

Uneori este util să se folosească metoda excluderii liniilor diferitelor elemente. Un astfel de caz se întîlnește la compararea spectrului fierului pur, al unui aliaj pe bază de fier și al nichelului. Majoritatea liniilor din primele două spectre coincid. Ele sînt emise de atomii sau de ionii fierului. Celelalte linii din spectrul aliajului aparțin elementelor cu care este aliat fierul. Printre ele trebuie căutate, în primul rînd, liniile cromului, manganului, nichelului și ale altor elemente care există cel mai des în aliajele pe bază de fier. Liniile nichelului se pot distinge cu ușurință, comparînd spectrul aliajului cu spectrul nichelului. După ce s-au exclus liniile fierului și ale nichelului, numărul de linii necunoscute se micșorează și astfel se simplifică descifrarea spectrului aliajului.

Scanned with OKEN Scanner

4. Bazele analizei spectrale cantitative

Analiza spectrală cantitativă se bazează pe legea care leagă intensitatea liniilor spectrale cu concentrația elementelor care se determină. Această legătură s-a stabilit pe cale experimentală și se exprimă prin formula

$$I = aC^b \text{ sau } \lg I = \lg a + b \lg C,$$

în care I este intensitatea liniei spectrale, C este concentrația elementului de probă, iar a și b sînt niște coeficienți [1, 2].

Intensitatea liniilor depinde de cantitatea de substanță care pătrunde în intervalul de descărcare, de condițiile de excitare a liniilor spectrale, de sursa de lumină și de alte cauze.

Nu este posibil ca substanța să pătrundă în mod riguros uniform în intervalul de descărcare și să se creeze condiții invariabile de excitare a atomilor. De aceea, în practica analizei spectrale se determină concentrația elementului în probă în raport cu intensitățile a două linii spectrale. În acest scop, în afară de liniile elementului care se determină, se aleg liniile altui element, care intră în compoziția probei de analizat într-o cantitate cunoscută (sau se introduce în toată proba acest element, într-o cantitate determinată). Adeseori se folosesc pentru comparație liniile elementului de bază. De exemplu, la analiza oțelurilor și a fontelor se aleg ca linii de comparație liniile fierului.

Liniile alese trebuie să fie omoloage. Aceasta înseamnă că raportul dintre intensitățile lor nu trebuie să depindă, practic, de condițiile de excitare a spectrului în sursă. În afară de aceasta, liniile alese trebuie să fie apropiate unele de altele și să nu difere prea mult ca intensitate. La perechile omoloage de linii, variația raportului dintre intensități trebuie să aibă loc, în general, numai cînd variază concentrația elementelor în probă. Liniile alese pentru analiză se numesc perechi analitice.

Folosind relația dată mai sus se obțin următoarele relații, care arată cum depind intensitățile liniilor elementului care se determină și ale elementului de comparație de concentrația lor în proba care se analizează:

$$I_x = a_x C_x^{b_x}, \quad I_0 = a_0 C_0^{b_0}.$$

Scanned with OKEN Scanner

Raportul dintre intensitățile liniilor spectrale este egal cu

$$\frac{I_x}{I_0} = \frac{a_x C_x^{b_x}}{a_0 C_0^{b_0}},$$

în care indicele x se referă la liniile elementului care se determină, iar indicele 0, la liniile elementului de comparație.

Pentru perechea analitică de linii, coeficienții b_x și b_0 se consideră egali: $b_x = b_0 = b$, iar raportul $\frac{a_x}{a_0} = A$ se consideră constant pentru probele cu compoziție apropiată care se analizează. De aceea: $\frac{I_x}{I_0} = A\left(\frac{C_x}{C_0}\right)^b$.

Logaritmînd, se obține:

$$\lg \frac{I_x}{I_0} = \lg A + b \lg C_x - b \lg C_0.$$

Ultima formulă se folosește în cazul cînd concentrațiile elementului de comparație în probele care se analizează diferă considerabil.

În practica analizei spectrale, de foarte multe ori trebuie să se analizeze probe în care concentrația elementului de comparație variază într-o măsură neînsemnată. În acest scop, formula se simplifică:

$$\frac{I_x}{I_0} = A_0 C_x^b \text{ sau } \lg \frac{I_x}{I_c} = \lg A_0 + b \lg C_x,$$

în care $A_0 = A\left(\frac{1}{C_0}\right)^b$ este o mărime constantă pentru probele care se analizează. Conform ultimei formule, logaritmul raportului intensităților perechii analitice de linii este proporțional cu logaritmul concentrației elementului care se determină.

Pentru efectuarea analizei sînt necesare probe etalon cu concentrații cunoscute ale elementelor care se determină. Se fotografiază în condiții identice spectrele etaloanelor și ale probelor care se analizează. Cunoscînd concentrația în etaloane a elementului care se determină și determinînd raportul dintre intensitățile perechii analitice de linii, se construiește diagrama de etalonare. Pe axa

Scanned with OKEN Scanner

absciselor se înscriu logaritmii concentrațiilor, iar pe axa ordonatelor, logaritmii raportului dintre intensități. Punctele obținute se unesc printr-o dreaptă. Utilizînd diagrama de etalonare, se poate stabili, pe baza raportului măsurat dintre intensitățile perechii analitice de linii, conținutul de element care se determină.

Metode cu trei etaloane. Pentru construirea dreptei de etalonare sînt necesare cel puțin trei etaloane, deoarece, dacă se utilizează două etaloane se pot produce erori considerabile. Un al treilea punct permite să se ducă mai precis dreapta și să se aprecieze mai sigur justețea măsurătorilor obținute pentru etaloane și pentru probele care se analizează.

Metoda cu trei etaloane este principala și cea mai simplă metodă de analiză spectrală cantitativă. Analiza prin această metodă se face fotografiind, în condiții identice, pe aceeași placă, spectrele probelor care se examinează și trei sau mai multe probe etalon. Pentru a se mări precizia rezultatelor, spectrele fiecărui etalon și ale fiecărei probe se fotografiază de cîte trei ori. Pe spectrogramele obținute se măsoară înnegrirea liniilor elementului care se determină și ale elementului de comparație.

Înnegririle sînt legate de intensitatea liniilor perechii analitice, pentru domeniul de expuneri normale, prin relațiile:

$$S_x = \gamma_x \lg I_x - i_x \text{ și } S_0 = \gamma_0 \lg I_0 - i_0$$

sau

$$\lg I_x = \frac{S_x}{\gamma_x} + \frac{i_x}{\gamma_x} \text{ și } \lg I_0 = \frac{S_0}{\gamma_0} + \frac{i_0}{\gamma_0}.$$

De obicei, pentru o pereche omoloagă de linii apropiate una de alta, proprietățile emulsiei fotografice se mențin: $\gamma_x = \gamma_0 = \gamma$ și $i_x = i_0 = i$. În aceste condiții se obține:

$$\lg I_x = \frac{S_x}{\gamma} + \frac{i}{\gamma} \text{ și } \lg I_0 = \frac{S_0}{\gamma} + \frac{i}{\gamma},$$

de unde rezultă:

$$\lg \frac{I_x}{I_0} = \frac{S_x - S_0}{\gamma} = \frac{\Delta S}{\gamma}.$$

Folosind relația:

$$\lg \frac{I_x}{I_0} = \lg A_0 + b \lg C_x,$$

Scanned with OKEN Scanner

se obține :

$$\frac{\Delta S}{\gamma} = \lg A_0 + b \lg C_x$$

sau

$$\Delta S = \gamma \lg A_0 + \gamma b \lg C_x,$$

adică diferența dintre înnegririle liniilor spectrale ale elementului care se determină și ale elementului de comparație este proporțională cu logaritmul concentrației elementului care se determină.

Pentru fiecare spectru se găsesc valorile lui ΔS, cu ajutorul înnegririlor măsurate. Din cele trei diferențe de înnegriri, corespunzătoare fiecărei probe, se poate găsi ΔS_{med}. Apoi, pe baza etaloanelor, se construiește o diagramă. Cu ajutorul valorilor lui ΔS se determină conținutul elementului care ne interesează. Prin analogie se stabilesc concentrațiile celorlalte elemente care intră în compoziția probelor supuse analizei.

Metoda cu etalon de control. Prin această metodă se poate face analiza spectrală, folosindu-se un singur etalon. Pentru analiză trebuie să se construiască în prealabil o diagramă prin metoda cu trei etaloane.

Respectînd riguros condițiile identice de analiză și, în special, regimul sursei de lumină, se fotografiază spectrele etaloanelor de cîte 3—4 ori, cu un atenuator cu trei trepte, pe 5—10 plăci fotografice de același tip, din același lot și cu același număr de emulsie. Pentru plăci fotografice de alt tip se construiește o diagramă de etalonare deosebită. Toate plăcile se developează în condiții identice.

În toate spectrele, liniile elementelor care se determină se fotometrează pe treapta neslăbită, iar liniile elementului de comparație, pe două trepte : cea slăbită și cea neslăbită. Se găsește diferența de înnegrire ΔS pentru fiecare pereche analitică. În afară de aceasta, se determină diferența de înnegrire ΔS între treapta slăbită și cea neslăbită a liniei elementului de comparație.

Pe baza datelor medii ale fotometrării (ΔS) tuturor plăcilor fotografice se construiește o diagramă de etalonare. Ea este diagrama inițială pentru executarea analizei. După ce s-a construit diagrama de bază se poate face analiza, utilizîndu-se un singur etalon.

Respectînd riguros condițiile de analiză alese pentru construirea diagramei de bază, se fotografiază pe placa de

Scanned with OKEN Scanner

lucru de cîte 2—3 ori spectrele unuia dintre etaloane (de obicei se ia etalonul cu conținut mediu de elemente care se determină) și ale probelor care se analizează. Toate spectrele se fotografiază cu un atenuator cu trei sau cu două trepte (în acest scop, se poate acoperi una din treptele de la extremități ale atenuatorului cu trei trepte).

Se găsesc valorile lui ΔS și δS pentru toate spectrogramele. Pe baza datelor din diagrama de bază și de pe placa de lucru se calculează raportul $\frac{\delta S_0}{\delta S} = K$[39]. În scopul determinării mai precise a lui K se aleg acele trepte ale atenuatorului pentru care înnegrirea liniilor se găsește în domeniul expunerilor normale, iar δS este egal cu 0,3—0,5. Înmulțind diferența de înnegrire pentru fiecare probă cu factorul de transformare K, se obțin noile valori ale lui $\Delta S' = K\Delta S$. Pentru construirea diagramei de lucru se marchează în planul axelor de coordonate punctul corespunzător etalonului de control $\Delta S_0'$ și se duce prin el o dreaptă paralelă cu diagrama de etalonare de bază. Cunoscînd valoarea lui $\Delta S'$ pentru probe, se găsesc concentrațiile necunoscute ale elementelor care se determină.

În loc de atenuator se pot utiliza, pentru găsirea valorilor δS, perechi omoloage de linii ale unuia dintre elemente, ale căror înnegriri se găsesc în regiunea liniară a curbei caracteristice și diferă între ele cu 0,3—0,5. Trebuie să se aleagă linii cu potențiale de excitare identice în domeniul în care sînt situate perechile analitice de linii. Factorul de conversiune K se găsește din raportul dintre diferențele de înnegrire ale liniilor alese pentru placa de bază și cea de lucru.

Pentru aliaje pe bază de fier se pot folosi următoarele linii ale fierului în arc: 2 804,5; 2 828,8; 2 838,1; 2 872,3; 2 950,2 Å sau 3 153,2; 3 160,7; 3 200,5; 3 205,4; 3 222,1; 3 225,8 Å.

Pentru aliaje pe bază de aluminiu se pot compara următoarele linii în arc ale aluminiului: 3 057,2 și 3 050,1 Å sau 2 660,4 și 2 652,5 Å.

Se pot alege grupe de linii omoloage și pentru analiza altor aliaje. Nu este obligatoriu să se aleagă, în acest scop, liniile elementului de bază. De exemplu, pentru aliajele care conțin siliciu se pot folosi următoarele grupe de linii în arc ale siliciului: 2 528,5; 2 524,1; 2 519,2; 2 516,1; 2 514,3; 2 506,9 Å.

Scanned with OKEN Scanner

Trecerea de la metoda cu trei etaloane la metoda cu etalon de control nu ia mult timp. Se pot continua analizele obișnuite prin metoda cu trei etaloane, fotografiind spectrele lor cu atenuatorul în trepte. Cînd se face fotometrarea, trebuie să se măsoare înnegririle liniilor de comparație pe treapta neslăbită și pe treapta slăbită. Pe măsură ce se acumulează cinci sau zece plăci fotografice cu spectrogramele etaloanelor, trebuie să se facă și calculele necesare pentru construirea diagramei de etalonare de bază. Aceasta permite să se compare între ele cele două metode de analiză cantitativă.

Metoda cu etalon de control permite să se reducă timpul analizei, deoarece se fotografiază spectrele unui singur etalon. În modul acesta se face și o economie însemnată de etaloane. Din punctul de vedere al preciziei, această metodă nu este inferioară metodei cu trei etaloane, iar uneori îi este chiar superioară, din cauza micșorării erorilor legate de construcția diagramelor de etalonare. Avantajele menționate ale metodei cu etalon de control pot fi realizate după ce s-a căpătat o anumită deprindere în lucru.

Metoda interpolării fotometrice. În practica analizei spectrale se folosește pe scară largă metoda determinării raportului dintre intensitățile liniilor spectrale prin aprecierea vizuală a egalității gradului lor de înnegrire [43].

Spectrele se fotografiază printr-un atenuator cu nouă trepte, plasat în fața fantei spectrografului. Fiecare spectrogramă va consta din nouă spectre cu slăbire diferită a intensității.

Evaluarea intensității relative a două linii (a elementului de determinat și a celui de bază) se face în modul următor. Se proiectează spectrograma pe ecranul unui spectroproiector și se alege o treaptă nu prea intensă a liniei elementului de determinat, de exemplu treapta k. Pentru linia substanței de bază se caută treapta cu înnegrire egală cu înnegrirea k a liniei elementului de determinat sau se aleg două trepte vecine ale liniei de comparație, între înnegririle cărora este cuprinsă înnegrirea k a treptei liniei elementului. Se presupune că aceste trepte erau l și $l + 1$:

$$S_{l+1} > S_k > S_l .$$

Scanned with OKEN Scanner

Intervalul de înnegrire dintre treptele l și $l+1$ se împarte în n părți egale (de obicei în 10) și se determină cîte fracțiuni de acestea de înnegrire este nevoie să se adauge la înnegrirea S_l (sau să se scadă din înnegrirea S_{l+1}), pentru a se obține înnegrirea S_k. Dacă se presupune că se adaugă m fracțiuni la înnegrirea S_l, se obține:

$$S_k = S_l + \frac{m}{n}(S_{l+1} - S_l),$$

Exemplu. Dacă înnegrirea treptei a treia a liniei Mn 2 933 Å este cuprinsă între treptele a 4-a și a 5-a de înnegrire a liniei Fe 2 936 Å, împărțind intervalul de înnegrire dintre aceste trepte în zece părți, se stabilește că, la înnegrirea treptei a 4-a a liniei fierului trebuie să se adauge trei părți de acestea pentru ca înnegrirea liniei manganului și aceea a liniei fierului să devină egale.

Metoda interpolării fotometrice permite să se opereze, în loc de înnegriri, cu logaritmii transmisiei atenuatorului în trepte.

Cunoscînd logaritmii transmisiei treptelor atenuatorului, este ușor de găsit logaritmii intensităților liniilor impurității și ale substanței de bază. Dacă logaritmii transmisiei treptelor a treia, a patra și a cincea ale atenuatorului (tabela 28) sînt egali, respectiv, cu 1,05; 1,21 și 1,38, logaritmul transmisiei treptei alese a liniei manganului este egal cu 1,05. Pentru obținerea aceleiași intensități a liniei fierului, logaritmul transmisiei atenuatorului trebuie să fie egal cu

$$1{,}21 + \frac{3}{10}(1{,}38 - 1{,}21) = 1{,}26.$$

Tabela 28

Etalonarea atenuatorului

Numărul treptelor	Logaritmul transparenței	Numărul treptelor	Logaritmul transparenței
1	0,88	5	1,57
2	1,05	6	1,73
3	1,21	7	1,88
4	1,38	8	2,00

Scanned with OKEN Scanner

Logaritmul raportului dintre intensitățile liniilor perechii analitice alese se găsește făcîndu-se diferența dintre logaritmii transmisiei :

$$1{,}26 - 1{,}05 = 0{,}21.$$

Pentru construirea diagramei de etalonare se fotografiază spectrele etaloanelor, cu un atenuator, de 4—5 ori fiecare. Se găsesc, pentru toate spectrele, logaritmii raportului dintre intensități. Se calculează, din toți logaritmii obținuți, valoarea medie a logaritmului raportului dintre intensități pentru fiecare element. Apoi se construiește o diagramă în coordonatele $\lg \frac{I_x}{I_0}$, $\lg C$. Pentru efectuarea analizei cantitative a probelor industriale, ulterior se fotografiază numai spectrele acestora, folosind diagrama construită anterior.

Poziția diagramei de etalonare nu depinde de însușirile plăcilor fotografice. Dacă sursa de lumină este suficient de stabilă, trebuie numai să se verifice periodic diagrama.

În scopul accelerării analizei se pot întocmi dinainte tabele pentru determinarea rapidă a logaritmilor raportului dintre intensitățile liniilor spectrale analitice. Pentru liniile elementului care se determină se pot alege numai opt valori (după numărul treptelor cu grad de transmisie diferită ale atenuatorului). Pentru alegerea liniei de comparație egală ca intensitate, trebuie să se împartă în zece părți intervalele de intensitate dintre trepte.

Dacă se consideră logaritmul intensității liniei de comparație egal cu 2,00, logaritmul intensității liniei elementului care se determină se poate găsi cu ajutorul formulei :

$$\lg I = 2{,}00 + \lg I_l - \lg I_k + \frac{m}{10}(\lg I_{l+1} - \lg I_l).$$

Așadar, pentru accelerarea analizei se pot calcula dinainte toate valorile posibile ale lui $\lg I$.

Raportul dintre înnegrirele unei perechi analitice de linii se evaluează mai precis cînd liniile sînt mai groase. De aceea este mai avantajos să se lucreze prin metoda interpolării fotometrice cu fante largi ale spectrografului. Precizia crește dacă se alege pentru comparare o treaptă a liniei elementului de determinat cu înnegrire nu prea puternică.

Scanned with OKEN Scanner

Precizia determinării prin metoda interpolării fotometrice, cînd se lucrează cu atenție și cu suficientă îndemînare, este foarte puțin inferioară preciziei determinărilor prin procedee de fotometrie obiectivă.

Considerarea variației concentrației elementului de comparație la executarea analizei. Cînd se analizează probe care conțin cantități mari din elementele ce urmează să fie determinate, adeseori se poate întîmpla ca concentrația elementului de comparație să nu rămînă constantă (de exemplu, la analiza oțelurilor cu crom-nichel). În acest caz este necesar să se construiască diagrame în coordonatele ΔS, $\lg \frac{C_x}{C_0}$ $\left(\text{sau } \lg \frac{I_x}{I_0}, \lg \frac{C_x}{C_0}\right)$, deoarece în coordonatele ΔS, $\lg C$, se poate să nu se obțină un grafic rectiliniu [40, 41].

Din diagramele de etalonare propuse se poate găsi numai raportul concentrațiilor $\frac{C_x}{C_0}$. Pentru a se găsi concentrațiile în procente, trebuie să se facă unele calcule simple.

Dacă în compoziția probei intră trei elemente care urmează să fie determinate, avînd concentrațiile C_1, C_2, C_3 și un element de comparație cu concentrația C_0 și, în afară de aceasta, proba mai conține impurități care nu trebuie să fie determinate (C_{imp}), suma concentrațiilor tuturor componenților va fi 100% :

$$100 = C_1 + C_2 + C_3 + C_0 + C_{imp}$$

sau

$$100 - C_{imp} = C_1 + C_2 + C_3 + C_0.$$

Împărțind această ecuație cu C_0, se obține :

$$\frac{100 - C_{imp}}{C_0} = \frac{C_1}{C_0} + \frac{C_2}{C_0} + \frac{C_3}{C_0} + 1. \qquad (1)$$

Din diagramele de etalonare pentru proba care se analizează se găsesc logaritmii rapoartelor dintre concentrații și rapoartele concentrațiilor :

$$\frac{C_1}{C_0} = \alpha_1, \quad \frac{C_2}{C_0} = \alpha_2, \quad \frac{C_3}{C_0} = \alpha_3. \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Folosind aceste relații și condiția (1), se poate găsi concentrația elementului de comparație în proba care se analizează :

$$C_0 = \frac{100 - C_{imp}}{\frac{C_1}{C_0} + \frac{C_2}{C_0} + \frac{C_3}{C_0} + 1} = \frac{100 - C_{imp}}{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + 1}.$$

Concentrația elementelor care se determină se găsește cu ajutorul egalităților (2) :

$$C_1 = C_0\alpha_1,\ C_2 = C_0\alpha_2,\ C_3 = C_0\alpha_3.$$

Rezultate similare se pot obține pentru orice număr de elemente de determinat.

Considerarea fondului la construirea diagramelor de etalonare. Existența unui fond în apropierea perechii analitice de linii are ca urmare reducerea înclinării și curbarea diagramei de etalonare. Dacă fondul este intens, trebuie să se țină seamă de intensitatea lui.

În acest scop se fotografiază pe placa fotografică, printr-un atenuator cu nouă trepte, spectrul uneia dintre probe și se construiesc curbele caracteristice pentru liniile spectrale pe care se suprapune fondul. Cu ajutorul acestor curbe, pe baza înnegririi liniei cu fondul S_{l+f} și a fondului S_f, se găsesc logaritmii corespunzători $\lg I_{l+f}$ și $\lg I_f$ ai intensității. De obicei se ia valoarea medie a înnegririi fondului, măsurată la dreapta și la stînga, în apropierea liniei. Apoi se determină intensitățile I_{l+f}, I_f și $I_l = I_{l+f} - I_f$. După ce s-au găsit în modul acesta intensitățile liniilor elementului care se determină și ale elementului de comparație, se construiește diagrama de etalonare în coordonatele $\frac{I_x}{I_0}$, $\lg C \left(\text{sau } \lg \frac{I_x}{I_0},\ \lg \frac{C_x}{C_0}\right)$.

Dacă în cursul analizei trebuie să se țină seamă adeseori de fond, atunci pentru mai multă ușurință se pot întocmi tabele care permit să se găsească $\lg I_l$ pe baza valorilor lui $\lg I_{l+f}$ și $\lg I_f$. Astfel de tabele se găsesc în lucrările lui Prokofiev [3], Lomonosov și Falkova [9].

Scanned with OKEN Scanner

Considerarea fondului dă posibilitatea de a determina cantitativ un element în concentrații mici, cînd liniile spectrale se detașează slab de pe fondul general [42]. Prin această metodă se poate lua în considerare, de asemenea, suprapunerea liniilor spectrale ale altor elemente peste liniile elementelor care se determină.

Uneori se folosește fondul pentru comparația cu liniile componentului care se determină. În acest caz, diagrama de etalonare se construiește în coordonatele $\lg \frac{I_x}{I_f}$, $\lg C$.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL IV

Metode de analiză spectrografică cantitativă a metalelor și aliajelor

1. Elaborarea metodelor de analiză spectrală cantitativă

În literatura de specialitate se pot întîlni numeroase metode de analiză spectrală a diferitelor substanțe : metale, aliaje, soluții și pulberi. Majoritatea lor nu pot fi aplicate direct, ci necesită verificarea în practică și o punere la punct în concordanță cu condițiile concrete de laborator. Această observație se referă și la metodele bazate pe utilizarea aparaturii spectrale standard. Imposibilitatea de a reproduce suficient de bine condițiile analizei îngreuiază crearea unor metode standard.

Cînd se creează o nouă metodă, trebuie să se dea atenție alegerii probelor etalon, alegerii condițiilor analizei și evaluării preciziei analizei.

Alegerea etaloanelor. Etaloanele pentru analiza spectrală cantitativă trebuie să corespundă cît mai exact probelor care se analizează, adică trebuie să fie apropiate de acestea și în ce privește compoziția chimică, structura, masa și forma [7].

Confecționarea etaloanelor este una dintre problemele cele mai dificile. De obicei se fabrică numai etaloanele cîtorva aliaje. Nu se fabrică aproape de loc etaloane pentru analiza substanțelor rău conducătoare de curent. De aceea, lucrătorii laboratorului de analiză spectrografică trebuie să-și prepare adeseori singuri etaloanele.

Cel mai simplu este să se folosească probele care vin la analiza curentă în laboratorul de chimie. Probele alese

Scanned with OKEN Scanner

trebuie să fie analizate de mai multe ori (cel puțin de cinci ori), cu cît mai mare atenție și apoi trebuie să se găsească valorile medii ale concentrațiilor. Este de dorit ca analiza acestor probe să se facă în mai multe laboratoare demne de încredere.

Probele etalon trebuie să fie verificate în ce privește omogenitatea compoziției chimice. În acest scop se iau probe pentru analiză din diferite porțiuni ale materialului monolit. În cazul probelor sub formă de pulbere, omogenitatea se realizează prin amestecarea cu grijă a probelor etalon alese. Cele mai omogene etaloane sînt soluțiile.

Elementele care urmează să se determine trebuie să se găsească, în etaloane, în aceleași combinații chimice ca în probele care se analizează. În caz contrar, rezultatele analizei spectrale pot diferi considerabil de datele analizei chimice.

Faptul că în probă, în afară de elementul care se determină și de elementul de comparație (standardul intern), mai există și alte impurități, poate, influența de asemenea, asupra rezultatelor analizei spectrale. Influența acestor impurități sau a așa-numitelor „terțe" elemente se observă în cazul analizei multor obiecte, în special a aliajelor pe bază de cupru.

Erori mari se pot produce dacă probele care se cercetează diferă mult de etaloane în ce privește structura, masa și forma lor. Nu trebuie să se analizeze probe cu masă mică, folosindu-se etaloane cu masă mare, și invers.

Prepararea etaloanelor și a probelor pentru analiză trebuie să se facă în același mod. Nu trebuie, de exemplu, să se analizeze metale cu o suprafață plană, cu ajutorul unor etaloane ascuțite în formă de con.

Concentrația în etaloane a elementelor care se determină trebuie să cuprindă, cu o mică diferență, concentrațiile minime și maxime ale acestor elemente în probele care se analizează. Este de dorit ca printre etaloane să existe și o probă apropiată de compoziția chimică medie a probelor care se analizează. Concentrația în etaloane a elementelor care se determină se alege în așa fel, încît pe axa corespunzătoare logaritmului concentrației să se obțină puncte situate la distanțe cît mai egale. Pentru găsirea lor trebuie să se împartă diferența dintre logaritmii concentrațiilor etaloanelor extreme la numărul de etaloane

Scanned with OKEN Scanner

minus unu, adică la numărul de segmente de pe axa concentrațiilor :

$$\Delta \lg C = \frac{\lg C_{max} - \lg C_{min}}{n-1}$$

în care $\lg C_{max}$ este logaritmul concentrației maxime a elementului, $\lg C_{min}$ este logaritmul concentrației minime a elementului, iar n este numărul de etaloane. Să se presupună, de exemplu, că concentrația nichelului în etaloane de oțel variază între 2 și 16% și că trebuie să se confecționeze patru etaloane. Logaritmii concentrațiilor etaloanelor extreme și diferența lor sînt următoarele :

$$\lg C_{max} = \lg 16 = 1{,}20 ; \lg C_{min} = \lg 2 = 0{,}30 ;$$
$$\lg 16 - \lg 2 = 0{,}90.$$

Acest segment de pe axa logaritmilor concentrațiilor trebuie să se împartă în trei părți egale. În exemplul dat, $\Delta \lg C = 0{,}90 : 3 = 0{,}30$ și, prin urmare, pentru obținerea logaritmului următor al concentrației trebuie să se modifice cu 0,30 logaritmul concentrației etalonului precedent. Logaritmii concentrațiilor căutate vor fi egali cu 0,3, 0,6, 0,9 și 1,2, iar concentrațiile care le corespund sînt 2, 4, 8 și 16%. În mod analog se aleg concentrațiile celorlalte elemente care se determină.

Este de dorit ca suma concentrațiilor elementelor care se determină să rămînă aproximativ constantă la toate etaloanele. De exemplu, să se presupună că pentru analiza bronzurilor cu staniu trebuie ca etaloanele să conțină 4, 6, 8 și 12% Sn, 2, 3, 5 și 8% Zn și 2, 3, 5 și 8% Pb. Unele dintre cele mai raționale combinații de concentrații pentru aceste etaloane sînt date în tabela 29.

Tabela 29

Concentrațiile elementelor care se determină în etaloanele de bronzuri cu staniu, %

Numărul etaloanelor	Staniu	Zinc	Plumb	Suma concentrațiilor
1	8	6	2	16
2	5	4	8	17
3	3	8	5	16
4	4	12	3	17

Scanned with OKEN Scanner

Se pot confecționa cu ușurință etaloane cu concentrațiile necesare pentru pulberi și soluții. Este mai greu să se confecționeze etaloane metalice, deoarece pentru elaborarea lor trebuie să se calculeze bine compoziția șarjei. Arderea diferitelor componente ale aliajului în timpul elaborării șarjei depinde de regimul cuptorului și nu poate fi întotdeauna luată în considerație. De aceea, după ce s-a terminat elaborarea, compoziția probei va diferi mai mult sau mai puțin de cea stabilită. În timpul elaborării, metalul trebuie să fie amestecat cu grijă. Cel mai potrivit pentru elaborarea etaloanelor metalice este cuptorul cu inducție de înaltă frecvență. Etaloanele elaborate trebuie să fie ameliorate chimic cu atenție și trebuie să se verifice dacă structura lor corespunde cu probele din șarjele industriale.

Pregătirea probelor pentru analiză. Cînd se pregătesc probele pentru analiză, trebuie să se aleagă materialul electrodului permanent, forma de ascuțire a electrozilor și lungimea intervalului dintre electrozi.

Analiza spectrală cantitativă a metalelor și aliajelor se face cu electrozi permanenți „neutri" sau cu electrozi confecționați din metalul pur care formează baza aliajului.

Oțelurile și fontele se analizează, de obicei, cu un electrod permanent de cupru sau de cărbune. Pentru determinarea spectrală a carbonului în oțeluri se folosește, cu rezultate bune, un electrod permanent de magneziu. Uneori oțelurile se analizează cu un electrod permanent, confecționat din fier tehnic pur (se folosesc electrozi de fier foarte pur sau de oțel carbon).

Analiza aliajelor de aluminiu se face cu electrozi cu aceeași ocmpoziție sau cu electrozi permanenți de aluminiu pur. Se pot folosi, de asemenea, electrozi permanenți de cărbune.

Analiza aliajelor pe bază de cupru se face cel mai bine cu electrozi permanenți de cărbune. Se poate lucra cu electrozi de nichel (dacă nu este necesar să se determine nichelul). Dacă nu există „terțe" elemente, care să influențeze analiza, se pot folosi electrozi permanenți de cupru.

Un electrod permanent bun este cel de cărbune. Spectrul carbonului este sărac în linii și numai în domeniul peste 3 400 Å apar benzile intense ale cianului. Acest material se prelucrează cu ușurință și i se poate da orice formă.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ascuțirea rapidă a electrozilor de cărbune se poate folosi un electromotor corespunzător. Pe axul motorului trebuie să se fixeze o mandrină, în care se introduce cuțitul sau burghiul (fig. 38). În funcție de forma cuțitului, se pot obține electrozi ascuțiți sub formă de con, de

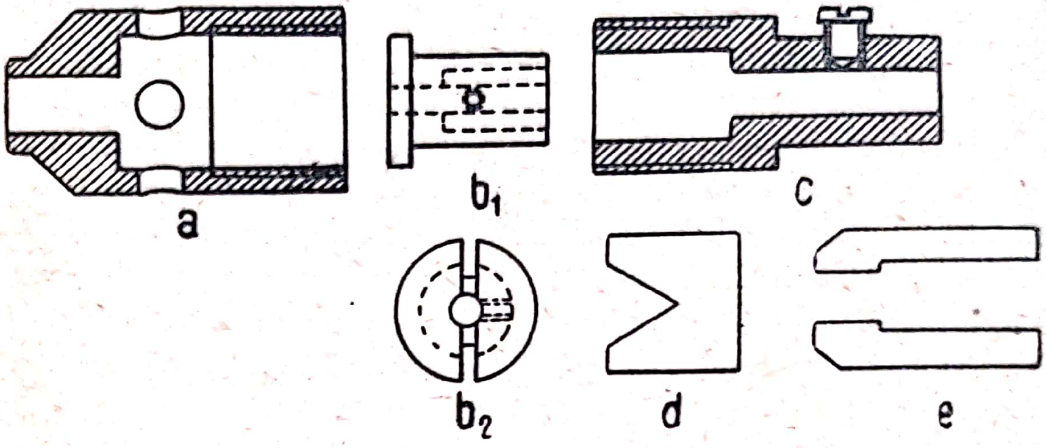


Fig. 38. Mandrină pentru ascuțirea electrozilor de cărbune: *a* — capul mandrinei; b_1, b_2 — port-cuțit și burghiu în două proiecții; *c* — baza mandrinei; *d*, *e* — cuțite.

emisferă, de cilindru cu scobitură, cu diferite adîncimi și diametre și așa mai departe. Cuțitele se pot confecționa dintr-o lamă de cuțit.

Forma electrodului permanent trebuie să fie astfel, încît să se ardă cît mai puțin în cursul analizei, pentru ca, după expunere, forma electrodului și lungimea spațiului dintre electrozi să se modifice cît mai puțin față de cea inițială. Devierea direcției descărcării de la axa optică nu trebuie să depășească 1—1,5 mm.

Electrozii permanenți se ascut, de obicei, în formă de trunchi de con sau de emisferă. De cele mai multe ori, probele care se analizează se șlefuiesc plan.

Lungimea intervalului analitic se reglează de obicei între 1,5 și 3 mm. Prin modificarea ei se pot modifica condițiile de excitare a spectrului. În special pentru o excitare mai bună a liniilor în scînteie este util să se micșoreze lungimea intervalului.

Condițiile de fotografiere a spectrelor. Rezultatele fotografierii spectrelor depind de deschiderea fantei spectrografului, de modul cum este iluminată, de sensibilitatea plăcilor fotografice și de expunere. Lățimea fantei spectrografului se alege în funcție de numărul de linii din spectrul materialului care se analizează.

Scanned with OKEN Scanner

De obicei, cînd se lucrează cu aliaje cu spectru sărac în linii (de exemplu, cu aliaje pe bază de cupru și de aluminiu), fanta poate să aibă o lățime de 0,03 mm, iar cînd se lucrează cu oțeluri aliate, o lățime de 0,01 mm.

Pe măsură ce se micșorează lățimea fantei, intensitatea fondului continuu scade mai mult decît intensitatea liniilor spectrale. De aceea, la analiza calitativă, cînd este nevoie să se distingă detalii mai fine ale spectrului, se lucrează cu o fantă cu lățimea de 0,005 mm.

Pentru iluminarea fantei cu lumină provenită de la arc sau de la scînteie, de cele mai multe ori se folosește un sistem de iluminare format din trei lentile, care dă o distribuție uniformă și suficient de intensă a luminii pe toată înălțimea fantei spectrografului.

Uneori este necesar să se obțină o iluminare mai intensă a fantei decît în cazul sistemului cu trei lentile. În acest scop se poate concentra, pe fanta spectrografului, cu ajutorul unei singure lentile, o imagine puțin estompată a sursei de lumină. De asemenea, se poate așeza sursa de lumină la distanța de 10—15 cm de fanta spectrografului. În modul acesta se poate mări intensitatea spectrului de cîteva ori, calitatea lui devenind puțin mai slabă, ceea ce însă nu are un efect sensibil asupra rezultatului analizei spectrale prin metode fotografice.

La analiza spectrală cantitativă se folosesc, de obicei, plăci fotografice de contrast, cu sensibilitate redusă, deoarece se consideră că intensitatea spectrului care se analizează este constantă în tot timpul expunerii. Dacă, se arde însă, o mică cantitate de substanță, trebuie să se folosească plăci fotografice sensibile. Trebuie să se folosească plăci sensibile și cînd se determină în metale conținuturi mici de fosfor, carbon, sulf și de alte elemente care ard repede la începutul expunerii. Intensitatea liniilor spectrale ale acestor elemente scade repede în timpul expunerii. Cînd se fotografiază pe plăci fotografice puțin sensibile, liniile spectrale ale carbonului, fosforului și sulfului, a căror concentrație în probă este redusă, pot să fie foarte slabe sau să nu apară de loc, dacă expunerea este foarte lungă. Pe plăcile fotografice cu sensibilitate mare, liniile acestor elemente pot apărea foarte pronunțate la expuneri scurte.

Alegerea regimului sursei de lumină. De alegerea sursei de lumină depinde în mare măsură succesul analizei

Scanned with OKEN Scanner

spectrale cantitative. De regimul electric al sursei depind timpul de calcinare prealabilă a probelor și timpul expunerii. Alegerea rațională a regimului sursei de lumină permite să se micșoreze influența diferiților factori asupra rezultatelor analizei și să se mărească, astfel, precizia determinărilor.

Cînd se elaborează metode de analiză cantitativă, se recomandă să se fotografieze spectrele printr-un atenuator cu nouă trepte. Spectrele a două probe, cu concentrații care diferă sensibil una de alta, se fotografiază în 3—4 regimuri ale sursei de lumină, de cîte 2—3 ori în fiecare regim, cu expuneri de 1—3 min. Regimurile electrice ale sursei de lumină trebuie să fie suficient de variate. De exemplu, în arcul de curent alternativ se poate fotografia cu curenți de 2, 4 și 8 A și cu expuneri de 1—2 min. În scînteie de înaltă tensiune se pot fotografia spectre obținute cu un circuit cu inductivitatea de 0,05 mH și capacitatea de 0,005, 0,01 și 0,02 μF. Intensitatea curentului care produce scînteia trebuie să asigure obținerea unei singure descărcări sub formă de scînteie într-o semiperioadă a curentului alternativ. La nevoie se micșorează sau se mărește intensitatea curentului. De obicei, cînd capacitatea este de 0,005 μF, pentru obținerea unei singure descărcări într-o semiperioadă este necesar un curent cu intensitatea de 1 A; cînd capacitatea este de 0,01 μF, un curent de circa 1,5 A, iar cînd capacitatea este de 0,02 μF, unul de circa 3 A. Timpul de expunere în scînteie, cînd se fotografiază cu un atenuator cu nouă trepte, este de 2—3 min.

Folosind atlasul și tabelele, se găsesc în spectrograme (dacă este posibil) cîte 2—3 linii suficient de intense ale tuturor impurităților care se determină și liniile elementului de comparație apropiate de ele. Perechile analitice de linii alese trebuie să fie omoloage, adică ambele linii trebuie să fie de scînteie sau de arc și să aibă energii de excitare apropiate una de alta.

După ce s-au însemnat pe placa fotografică liniile găsite, se măsoară gradul lor de înnegrire la microfotometru (ținînd seamă, la nevoie, de fondul din apropierea liniilor) și se construiește, pentru fiecare dintre ele, curba caracteristică, pe baza căreia se determină domeniul înnegririlor normale. În toate spectrogramele se caută treptele atenuatorului, unde liniile spectrale se găsesc în domeniul

Scanned with OKEN Scanner

înnegririlor normale. Ținînd seamă că concentrația impurităților poate varia în probele care se analizează, se aleg acele trepte ale atenuatorului și acele regimuri în care, cînd concentrațiile elementelor care se determină variază în limitele necesare, înnegrirea liniilor acestor elemente ar rămîne în domeniul expunerilor normale.

Alegerea timpului de calcinare în arc și în scînteie. După ce s-a ales regimul sursei se determină timpul de calcinare prealabilă în arc sau în scînteie. În urma acestei operații se stabilește raportul constant în timp al intensităților perechilor analitice de linii. La sursele cu arc, calcinarea se efectuează, de cele mai multe ori, în decurs de cîteva secunde și de obicei nu se efectuează. La sursele cu scînteie, calcinarea este un proces de durată mai lungă.

Timpul de calcinare în arc sau în scînteie se determină experimental. Cînd se determină timpul de calcinare în scînteie se recomandă, de asemenea, să se lucreze cu două probe etalon, conținînd elementele care se determină în concentrații diferite. Spectrele acestor probe se fotografiază la intervale egale de timp, de 2—3 ori mai scurte decît timpul expunerii alese. Primul spectru se fotografiază în momentul amorsării scînteii. În timp ce sursa arde neîntrerupt, se deplasează repede caseta cu 1 sau 2 mm (în funcție de înălțimea ferestruicii diafragmei) și se fotografiază al doilea spectru ; apoi se deplasează din nou caseta și se fotografiază spectrul următor și așa mai departe. Acest proces continuă în timpul arderii neîntrerupte a scînteii, de obicei timp de 3—5 min. Pentru ca rezultatele să fie mai precise, se obțin astfel de grupe de spectre de 2—3 ori, menținîndu-se de fiecare dată un nou electrod permanent deasupra suprafeței curățite a electrodului cu proba.

La toate spectrogramele obținute se fotometrează înnegririle perechilor analitice de linii spectrale ale tuturor elementelor care se determină și apoi se determină diferența de înnegrire corespunzătoare fiecărei perechi. Apoi se construiește diagrama variației diferenței de înnegrire, în funcție de timp, pentru perechile analitice ale tuturor elementelor (fig. 39). Dacă înnegrirele unor linii se găsesc în domeniul subexpunerilor, pentru studierea procesului calcinării la scîntei se pot folosi plăci fotografice mai sensibile sau se poate trece de la înnegriri la intensități.

Scanned with OKEN Scanner

Calcinarea în scînteie se poate considera terminată cînd curba devine paralelă cu axa timpului (fig. 39). Pentru elemente diferite care se determină, timpul t de calcinare în scînteie poate fi diferit. Se poate întîmpla, de asemenea, ca pentru una dintre probe calcinarea în scîn-

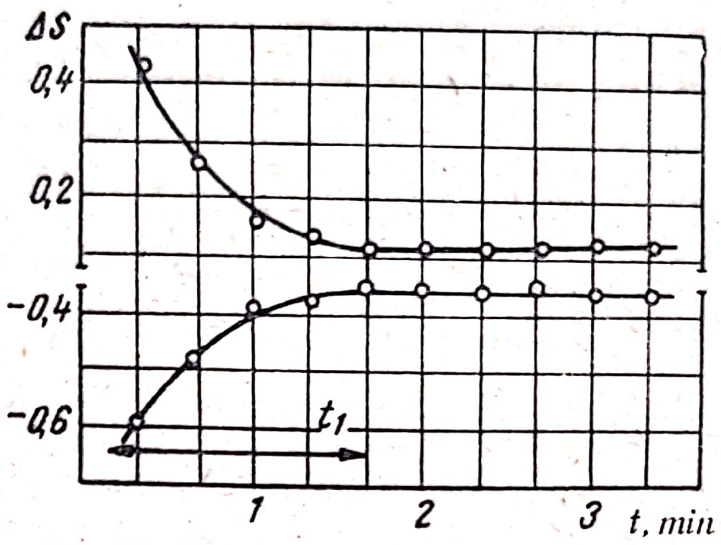


Fig. 39. Curbe de calcinare în scîntei.

teie să se producă mai încet decît pentru alta. Scurtarea timpului de calcinare în scînteie poate duce la erori de analiză și, de aceea, este nerecomandabilă.

Evaluarea sensibilității la concentrații. Unul dintre momentele cele mai importante în elaborarea metodei de analiză spectrală este evaluarea sensibilității la concentrații. Această evaluare este bine să se facă în cursul alegerii regimului electric al sursei de lumină, a perechilor analitice de linii spectrale, precum și în timpul studierii procesului de calcinare în scînteie. Aceasta permite să se scurteze timpul de elaborare a metodei, să se evite munca de prisos, să se elimine complet perechile analitice de linii nesatisfăcătoare sau regimurile electrice nepotrivite.

Sensibilitatea la concentrații depinde de înclinarea diagramei de etalonare: cu cît înclinarea este mai mare, cu atît sensibilitatea la concentrații este mai mare și cu atît se pot stabili, cu certitudine, diferențe mai mici de concentrație a elementului care se determină. Cînd se fotografiază două probe cu conținuturi diferite de elemente care se determină, este ușor să se determine, din digrama de etalonare construită prin două puncte, pentru care dintre

Scanned with OKEN Scanner

perechile analitice și pentru care regimuri sensibilitatea la concentrații este mai mare.

Evaluarea preciziei analizei. Pentru evaluarea metodei elaborate trebuie să se determine cu ce precizie se pot găsi concentrațiile elementelor care se determină și cît de mare este eroarea analizei. Această eroare depinde de abateri la ascuțirea și la așezarea electrozilor, de sistemul de iluminare, de stabilitatea sursei de lumină în regimul de analiză ales, de neomogenitatea plăcilor fotografice, precum și de erorile făcute la fotometrarea înnegririi liniilor spectrale și la construirea diagramei de etalonare. Din cauza însumării tuturor abaterilor, determinarea concentrației elementului care se studiază poate fi făcută cu oarecare eroare.

Eroarea poate fi accidentală sau sistematică. Cînd s-au făcut erori accidentale, măsurătorile pot da rezultate care diferă de cele reale atît în sensul scăderii cît și în sensul creșterii valorilor. În cazul erorilor sistematice se vor observa abateri, în general, în același sens. Erori sistematice pot apărea, în analiza spectrală, dacă etaloanele și probele care se analizează se deosebesc unele de altele în privința structurii, a formei în care sînt ascuțiți electrozii, a masei, dar pot fi datorite și analizei chimice inexacte a etaloanelor și prezenței unor impurități suplimentare în probe și în etaloane (influența „terțelor" elemente). Abaterile sistematice trebuie suprimate în limita posibilităților.

De obicei, dacă metoda este corectă, se observă numai erori accidentale. Suma aritmetică a acestor erori, dacă măsurătorile se repetă de un număr mare de ori, tinde spre zero. Eroarea de măsurare, în acest caz, depinde de numărul de repetări (reproductibilitatea) ale rezultatelor care se obțin.

Pentru determinarea erorii metodei alese este necesar să se facă de cel puțin 20 de ori analiza spectrală a unei probe, pentru care s-a stabilit concentrația elementelor care-o compun, prin metode chimice (se poate lua unul dintre etaloane). Pentru fiecare dintre elementele care se determină se obțin 20 de valori ale concentrației, determinate cu eroare mai mare sau mai mică. Pentru fiecare măsurare a concentrației se va găsi diferența față de datele compoziției chimice a etalonului. Aceste diferențe reprezintă eroarea absolută a analizei spectrale.

Scanned with OKEN Scanner

Valoarea erorii absolute [1]) nu poate caracteriza complet precizia măsurărilor. Cînd se face evaluarea ei, trebuie să se țină seamă pentru ce concentrații s-a obținut fiecare eroare. Dacă, de exemplu, eroarea medie absolută a determinării siliciului în aliajele de aluminiu este de 0,1%, atunci cînd conținutul în siliciu al probei este de 5%, această eroare este mică, dar cînd conținutul de siliciu este de 0,5%, eroarea este mare. De aceea, precizia analizei spectrale cantitative se caracterizează, de obicei, prin valoarea erorii relative, care se determină cu formula $\varepsilon = \frac{\varrho}{C} 100\%$, în care C este concentrația elementului care se determină. În exemplul de mai sus. eroarea relativă va fi: pentru 5% siliciu, $\varepsilon = \frac{0{,}1\%}{5\%} 100\% = 2\%$, iar pentru 0,5% siliciu, $\varepsilon = \frac{0{,}1\%}{0{,}5\%} 100\% = 20\%$.

Dacă erorile analizei nu sînt prea mari, eroarea relativă medie se poate găsi cu ajutorul diferenței de înnegrire ΔS. În acest scop se fotografiază de cel puțin 20 de ori spectrele uneia dintre probe. Din datele fotometrării perechii analitice de linii pentru determinarea elementului se găsesc diferențele de înnegrire și valoarea medie aritmetică a lor ΔS_{med}. Apoi se calculează, pentru toate spectrogramele, abaterile diferențelor de înnegrire de la valoarea medie a lor: $\delta\Delta S = \Delta S - \Delta S_{med}$. Valoarea medie aritmetică a acestor abateri este $\varrho_0 = \frac{\delta\Delta S_1 + \delta\Delta S_2 + \ldots + \delta\Delta S_n}{n}$. Această valoare este legată de eroarea relativă medie a analizei, exprimată în procente, prin relația $\varepsilon = 2{,}3 \frac{\varrho_0}{\gamma b} 100\% = 230 \frac{\varrho_0}{K}\%$. Coeficientul $K = \gamma b$, este egal cu tangenta unghiului de înclinare a diagramei de etalonare.

---

[1]) Uneori, în literatura de specialitate [1, 3, 86] se întîlnesc noțiunile de eroare probabilă și eroare medie pătratică. Eroarea medie probabilă m este egală cu eroarea medie aritmetică înmulțită cu 0,83 și are un sens simplu: jumătate din măsurători se fac cu eroare care nu depășește eroarea medie probabilă. Eroarea medie pătratică r este egală cu media aritmetică înmulțită cu 1,25. Pentru calcularea ei se însumează pătratele erorilor absolute și se împarte suma la numărul de măsurători, minus una. Apoi se extrage rădăcina pătrată din expresia obținută.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda de analiză spectrală poate fi considerată satisfăcătoare, dacă determinarea elementelor care se studiază se face cu o eroare corespunzătoare erorii relative medii de 3—5%. Dacă se face o singură determinare, se obține o abatere mai mare de la valoarea reală. Dacă, însă, se ia rezultatul mediu al mai multor măsurători, valoarea erorii relative se micșorează, variind invers proporțional cu rădăcina pătrată a numărului de măsurători. Dacă eroarea relativă, pentru o singură măsurătoare, este egală cu ε, eroarea relativă pentru n măsurători este

$$\varepsilon_n = \frac{\varepsilon}{\sqrt{n}}.$$

Trebuie să se țină seamă că valoarea erorii relative accidentale nu se poate micșora nelimitat. Ea este limitată de eroarea instrumentelor.

De exemplu, înnegrirea liniilor spectrale se măsoară cu microfotometrul, de cele mai multe ori, cu o precizie pînă la 0,005. Dacă înclinarea diagramei este de 45°, această eroare a microfotometrului va avea ca efect o eroare inevitabilă a determinării concentrațiilor de aproximativ 1% :

$$\varepsilon = 230 \frac{0{,}005}{1} \approx 1\%.$$

În aceste condiții nu are sens să se caute să se reducă eroarea sub 1%.

În practica analizei spectrale, de obicei se face media a două-trei măsurători ale valorilor lui ΔS. În acest caz, din trei măsurători nu se poate totdeauna elimina una, dacă ea diferă sensibil de celelalte.

Trebuie să se țină seamă că eroarea admisibilă depinde și de meticulozitatea și de experiența celui care efectuează analiza.

2. Analiza oțelurilor slab aliate

Analiza oțelurilor slab aliate se poate face atît prin excitarea în scîntei a spectrului, cît și prin excitarea în arc. O reproductibilitate puțin mai bună a rezultatelor se poate obține folosind scînteia de înaltă tensiune. Cînd se lucrează, însă, cu această sursă de lumină, timpul de fo-

Scanned with OKEN Scanner

tografiere a spectrelor este de 2—4 ori mai lung decît în cazul cînd se lucrează cu arc de curent alternativ. De aceea, sursa de lumină se alege ținînd seamă de precizia necesară și de durata analizei. Se recomandă ca analiza oțelurilor să se facă cu arc de curent alternativ.

Analiza oțelurilor carbon și a oțelurilor slab aliate [44]. Ca sursă de lumină servește un generator de arc cu curent cu intensitatea 5 A. Curentul în circuitul de aprindere este de 0,2 A ; distanța dintre electrozi este de 1,5 mm, iar mărimea intervalului eclatorului este de 0,6—0,8 mm. Ca electrod permanent se folosește o vergea de cupru pur, cu diametrul de 6—8 mm, ascuțită în formă de trunchi de con, cu suprafețele de lucru cu diametrul de 1,5—2,0 mm. Se pot utiliza și electrozi permanenți, confecționați din cărbune spectral pur. În acest caz, electrozii se ascut în formă de trunchi de con cu unghiul de circa 45° și cu suprafața de lucru cu diametrul de 2—2,5 mm. Cu electrozi de cărbune, reproductibilitatea rezultatelor este mai mică decît cu electrozi de cupru. Ca etaloane pot servi probe de oțel fabricate în condiții speciale.

Spectrele se fotografiază la un spectrograf cu sistem de iluminare standard cu trei lentile. Lățimea fantei spectrografului este de 0,015 mm. Timpul de calcinare este de 10 s.

Plăcile fotografice se developează în revelator standard de metol-hidrochinonă, timp de 3 min. Temperatura revelatorului este de 19—20°C. După spălare, placa se fixează în fixator acid.

Pentru accelerarea analizei se recomandă să se folosească metoda interpolării fotometrice vizuale. Diagramele de etalonare se construiesc în coordonatele $\lg \frac{I_x}{I_{Fe}}$, $\lg C$. Pentru a evita fotografierea spectrelor etaloanelor pe fiecare placă este recomandabil să se folosească o diagramă permanentă de etalonare. Pentru construirea acestei diagrame este necesar să se fotografieze 15—18 spectre ale fiecărei probe etalon (pe 5—6 plăci) printr-un atenuator cu nouă trepte. Pe diagramă se notează valoarea medie a lui $\lg \frac{I_x}{I_{Fe}}$ a tuturor celor 15—18 spectre. Pentru controlul poziției diagramei se fotografiază în ficcare zi, pe placa curentă, 1—2 etaloane.

Scanned with OKEN Scanner

Folosirea unei diagrame permanente este legată de respectarea riguroasă a condițiilor de fotografiere și de prelucrare a spectrogramelor. Toate măsurile de precauție pot fi luate numai dacă s-a dobîndit o oarecare experiență și îndemînare. De aceea, în primele luni de activitate este

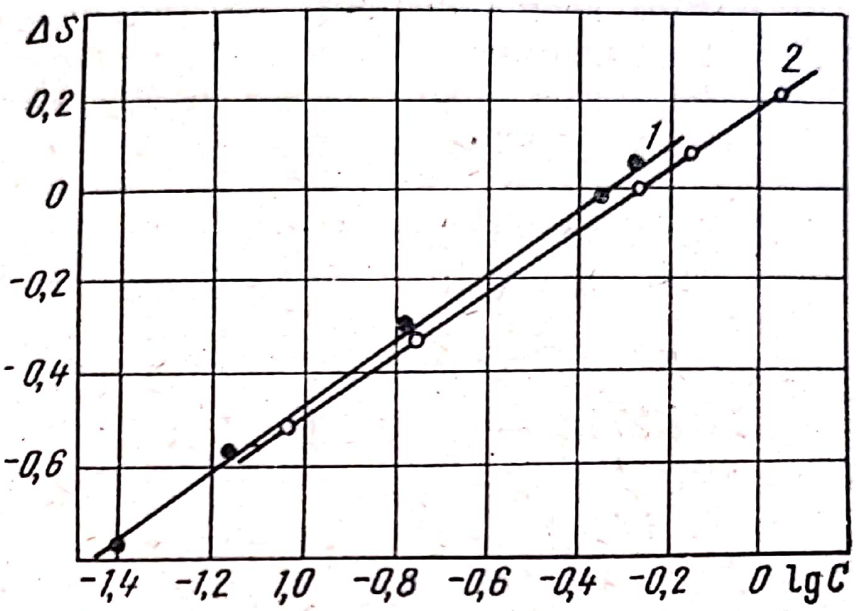


Fig. 40. Curbele de etalonare pentru determinarea nichelului (*1*) și a manganului (*2*) în oțelul carbon.

bine să se fotografieze, pe fiecare placă, un singur etalon de control. Concentrațiile tuturor elementelor în acest etalon trebuie să fie aproximativ egale cu valoarea medie a concentrațiilor care se determină. Construcția diagramei de bază, precum și a diagramei de lucru, pentru fiecare placă fotografică curentă, se face după regulile expuse mai înainte.

Ca exemplu, în fig. 40 sînt reprezentate curbele de etalonare pentru determinarea nichelului și a manganului în oțelul carbon.

Analiza oțelurilor prin excitarea spectrului în scînteie [45]. Scînteia se obține de la un generator. Capacitatea circuitului de descărcare este de 0,01 μF; inducția proprie este de 0,01 mH; intervalul auxiliar este de 3 mm, iar distanța dintre electrozi, de 2 mm. Intensitatea curentului în circuitul primar al transformatorului este de 1,4—1,6 A (o singură descărcare la fiecare semiperioadă a curentului). Electrozii permanenți sînt niște vergele de carbon spectral pur, cu diametrul de 6 mm, ascuțite în formă de

Scanned with OKEN Scanner

trunchi de con, cu suprafața de lucru cu diametrul de 1 mm.

Spectrele se fotografiază la spectrograf cu lățimea fantei de 0,015 mm. Plăcile sînt de diapozitive sau „spectrografice". Distanța de la sursă pînă la fanta spectrografului este de 15—25 cm. Această distanță se reglează mai precis dacă se ține seamă de obținerea înnegririlor normale ale perechilor analitice de linii. Timpul de calcinare este de 1 min. Spectrul fiecărei probe se fotografiază de trei ori. Plăcile fotografice se prelucrează în soluții standard.

Cu ajutorul microfotometrului (cu lățimea fantei de 0,2 mm) se măsoară înnegrirea următoarelor perechi analitice de linii:

Mn 2 933,1 — Fe 2 936,9 Å; Si 2 881,6 — Fe 2 880,8 Å; Cu 3 274,0 — Fe 3 286,8 Å; Cr 2 677,2 — Fe 2 689,2 Å; Mo 2 816,2 — Fe 2 829,6 Å; Ti 3 349,0 — Fe 3 255,9 Å; Ni 3 414,8 — Fe 3 399,3 Å.

Diagramele se construiesc prin metoda cu trei etaloane. Dacă nu se poate duce dreapta în așa fel încît punctele corespunzătoare etaloanelor să se găsească la o distanță de ea de cel mult 0,025 pe scala lui ΔS, diagrama nu este utilizabilă. Dacă una dintre cele trei valori diferă de celelalte cu mai mult decît 0,05, diagrama este de asemenea inutilizabilă. Dacă se respectă toate condițiile metodei, eroarea medie aritmetică a analizei nu depășește 2% din cantitatea de element pe care o conține proba.

Determinarea carbonului în oțeluri. Determinarea carbonului în oțeluri prin metode chimice se face destul de repede și de precis. În unele cazuri, însă, în special pentru determinarea carbonului în produsele finite, metodele chimice sînt greu de aplicat pentru rezolvarea problemelor de analiză locală.

Determinarea carbonului prin metode spectrale întîmpină anumite dificultăți. Spectrul carbonului este sărac în linii convenabile pentru analiză. În afară de aceasta, aceste linii se excită numai în scînteie electrică [29].

Pentru determinarea cantitativă a carbonului în oțeluri s-au propus o serie de metode spectrografice. Ca sursă de lumină se recomandă, de cele mai multe ori, scînteia de înaltă frecvență, mai rar scînteia de joasă tensiune și cea de înaltă tensiune. Cele mai satisfăcătoare rezultate

Scanned with OKEN Scanner

s-au obținut în scînteia de înaltă frecvență cu electrod permanent de magneziu [46].

Cu ajutorul microfotometrului MF-2 se măsoară înnegrirea liniei C 2 296,9 Å a carbonului. Pentru comparație se ia linia Fe 2 307,3 Å. Valorile lui ΔS se calculează făcîndu-se media pe trei spectre.

Diagrama se construiește prin metoda cu trei etaloane. Una dintre diagramele tipice de etalonare este reprodusă în fig. 41. Tangenta unghiului de înclinare a dreptei de etalonare $\gamma b = 1{,}5$. Cînd se analizează probe conținînd 0,1—0,3% carbon, trebuie să se construiască o diagramă separată. Înclinarea ei este aproximativ egală cu 45° ($\gamma b \approx 1$).

Eroarea unei singure determinări a carbonului prin metoda descrisă nu depășește 6—7% din mărimea concentrației care se măsoară.

Determinarea fosforului în oțeluri. Analiza fosforului din oțeluri prin metode chimice durează mai mult și este mai laborioasă decît determinarea carbonului și nu se face întotdeauna cu precizie. De aceea, posibilitatea determinării spectrale a fosforului prezintă foarte mare importanță.

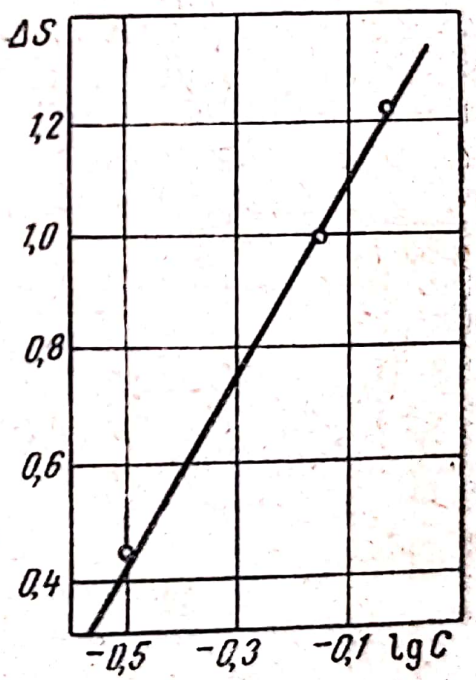


Fig. 41. Dreaptă tipică de etalonare pentru determinarea carbonului cu ajutorul scînteii de joasă tensiune.

Metoda de determinare a fosforului, propusă mai jos, se folosește mult în practica uzuală și dă rezultate satisfăcătoare.

Ca sursă de lumină servește un arc de curent alternativ. Intensitatea curentului este de 10—12 A; mărimea intervalului în eclator este de 0,8 mm, iar intervalul analitic, de 2,5 mm. Electrodul permanent este o vergea de cărbune cu diametrul de 6 mm, ascuțită în formă de emisferă. Lățimea fantei spectrografului este de 0,015 mm. Electrozii sînt la distanță de 250 mm de fantă. Dacă se utilizează plăci fotografice cu sensibilitatea de 5,5 unități GOST, timpul de expunere este

de 45 s. Nu se produce calcinarea substanței. Etaloanele se aleg dintre probele analizei curente.

Diagrama de etalonare se construiește după regulile generale, prin metoda cu trei etaloane. Perechea analitică de linii este P 2 149,1 — Fe 2 150,2 Å. Dacă probele conțin mai mult decît 0,5% cupru, determinarea fosforului este mai dificilă, deoarece peste linia P 2 149,1 Å se suprapune linia Cu 2 149,0 Å.

3. Analiza fontelor

Fontele sînt cele mai răspîndite materiale de analiză în întreprinderile metalurgice și în industria constructoare de mașini și de mașini-unelte. În general, în fonte se determină manganul și siliciul, iar mai rar, cromul și nichelul. Conținutul acestor două elemente din urmă este redus și cel mai rațional este să se facă determinarea lor în arc de curent alternativ. În acest caz se poate stabili, pe baza acelorași spectrograme, și concentrația manganului și a siliciului. Metoda de analiză a fontelor prin excitarea în arc a spectrului se aplică de cîțiva ani, cu rezultate bune, în multe laboratoare.

Arcul este produs de un generator DG-1 (DG-2); intensitatea curentului este de 5 A. Mărimea intervalului de descărcare este de 0,7 mm, iar distanța dintre electrozi, de 1,5 mm. Ca electrod permanent se folosește un electrod de cupru cu diametrul de 6—8 mm, ascuțit în formă de trunchi de con, cu suprafața de lucru cu diametrul de 1,5—2 mm. Etaloanele sînt alese dintre probele industriale. Compoziția lor cantitativă este stabilită prin analiză chimică repetată.

Spectrele se fotografiază cu sistemul de iluminare standard cu trei lentile. Lățimea fantei spectrografului este de 0,015 mm. Plăcile fotografice sînt de diapozitive sau „spectrografice“ (sensibilitatea 0,5—1 unitate GOST). Timpul de calcinare este de 10 s. Pentru obținerea înnegririlor normale ale perechilor analitice de linii, expunerea poate fi în intervalul dintre 15 și 40 s. Prin metoda fotometrării obiective (cu microfotometrul) se măsoară înnegririle următoarelor perechi de linii: Si 2 514,3 — Fe 2 518,1 Å; Mn 2 933,1 — Fe 2 926,6 Å; Ni 3 050,8 — Fe 3 053,1 Å; Cr 2 849,3 — Fe 2 845,5 Å. Legătura dintre

Scanned with OKEN Scanner

diferența înnegririlor liniilor analitice și logaritmul concentrației elementului corespunzător se reprezintă grafic prin metoda cu trei etaloane.

Determinarea manganului și a siliciului în fontele cenușii se poate face și prin excitarea în scînteie a spectrului. Capacitatea circuitului de descărcare este de 0,02 μF ; bobina de inducție proprie este deconectată ($L = 0$) ; tensiunea în înfășurarea primară a transformatorului este de 220 V, iar intensitatea curentului, de 3,5—4 A. Distanța dintre electrozi este de 2 mm, iar mărimea intervalului auxiliar, de 3 mm. Timpul de calcinare în scînteie este de 45—60 s, iar timpul de expunere este 30—60 s, în funcție de sensibilitatea materialelor fotografice. Celelalte condiții sînt aceleași ca atunci cînd se lucrează cu arc de curent alternativ. Siliciul se determină cu ajutorul perechii de linii Si 2 516,1 — Fe 2 518,1 Å, iar manganul, cu perechea Mn 2 939,3 — Fe 2 926,6 Å. Această linie a manganului se poate compara și cu linia Fe 2 936,9 Å.

Pentru analiza fontelor de afinare avînd un conținut ridicat de mangan și un conținut de siliciu mai mic, în comparație cu fontele cenușii (Mn 0,80—4,40%. Si 0,20—1,50%) se recomandă următoarea metodă [44]: capacitatea circuitului de descărcare 0,01 μF ; inductivitatea 0,01 mH ; tensiunea 220 V ; intensitatea curentului 1,4—1,6 A (se realizează o descărcare la fiecare semiperioadă a curentului). Ca electrozi permanenți se folosesc vergele de cupru electrolitic cu diametrul de 6—8 mm, ascuțite în formă de trunchi de con, cu suprafața de lucru cu diametrul de 1 mm. Lungimea intervalului auxiliar este de 3 mm, iar a intervalului analitic, de 2 mm. Timpul de calcinare în scînteie este de 45 s, iar cel de expunere a plăcilor, de 45—60 s. Condițiile de fotografiere a spectrului și de prelucrare a plăcilor fotografice sînt similare cu condițiile descrise mai înainte.

Perechile analitice de linii sînt : Mn 2 889,6 — Fe 2 883,7 Å și Si 2 516,1 — Fe 2 518,1 Å. Diagrama de etalonare se construiește prin metoda cu trei etaloane.

Dacă este nevoie să se facă analize foarte urgente ale fontelor, se poate utiliza metoda interpolării fotometrice. Se poate ajunge la o scurtare considerabilă a timpului analizei (pînă la 17—20 min), lucrîndu-se după metoda

Scanned with OKEN Scanner

diagramei permanente sau după metoda etalonului de control.

Precizia analizei fontelor prin metode spectrale satisface condițiile impuse în ce privește analizele rapide și de marcare.

4. Analiza oțelurilor bogat aliate

Din marea varietate a oțelurilor bogat aliate, de cele mai multe ori se ivește necesitatea de a analiza aliajele cu crom-nichel.

Analiza se face cu ajutorul spectrografelor cu dispersie medie. Lățimea fantei spectrografului este de 0,015 mm. Pentru fotografierea spectrelor se folosesc plăci de diapozitive sau „spectrografice" foarte sensibile.

Excitarea spectrelor se face cu ajutorul scînteii de înaltă tensiune. Capacitatea este egală cu 0,01 μF, iar inductivitatea, cu 0,01 mH. Intensitatea curentului este de 2,5—3 A (se asigură obținerea stabilă a scînteii cu două descărcări într-o semiperioadă a curentului). Lungimea intervalului analitic este de 2 mm. Ca electrozi permanenți se folosesc vergele de cupru cu diametrul de 6—8 mm, ascuțite în formă de trunchi de con, cu suprafața de lucru cu diametrul de 1,5—2 mm. Timpul de calcinare în scînteie este de 30 s, iar timpul de expunere a plăcilor este de 20—40 s, în funcție de sensibilitatea materialelor fotografice utilizate.

Perechile analitice de linii sînt: V 3 063,2—Fe 3 062,2 Å; W 2 397,1—Fe 2 396,7 Å; Mn 2 939,3—Fe 2 936,9 Å; Mo 2 816,2 — Fe 2 828,8 Å; Cr 2 792,1 — Fe 2 793,9 Å.

Determinarea manganului, a nichelului, cromului și siliciului se face cu ajutorul următoarelor perechi analitice: Mn 2 929,3 — Fe 2 936,9 Å; Ni 2 416,1 — Fe 2 417,9 Å; Cr 2 792,1 — Fe 2 793,9 Å; Si 2 516,1 — Fe 2 518,1 Å.

Precizia determinării siliciului prin metoda de mai sus este redusă. De aceea oțelurile cu crom-nichel se analizează adesea folosindu-se pentru excitarea spectrului un arc de curent alternativ. Intensitatea curentului arcului este de 4,5—5 A. Lungimea intervalului analitic de descărcare este de 1,5 mm. Lungimea intervalului auxiliar de descărcare este de 0,7 mm. Timpul de calcinare prealabilă este de 10 s,

Scanned with OKEN Scanner

iar timpul de expunere, de 15 s. Perechile analitice de linii sînt: Mn 2 939,3 — Fe 2 936,9 Å; Si 2 516,1 — Fe 2 518,1 Å; Ni 2 992,6 — Fe 2 991,6 Å; Cr 2 553,1 — Fe 2 621,7 Å.

Trebuie să se țină seamă că, mărindu-se considerabil numărul total de elemente în aliaj, se modifică sensibil conținutul de fier din probă. Intensitatea liniilor de comparație scade, în acest caz, iar diagrama capătă o înclinare în sus la concentrații mari ale elementelor de aliaj. Acest caz este reprezentat în fig. 42. Curba *1* a fost obținută în coordonatele ΔS, lg C. Curba *2* este construită pe baza acelorași date, ținînd seamă de micșorarea concentrației fierului.

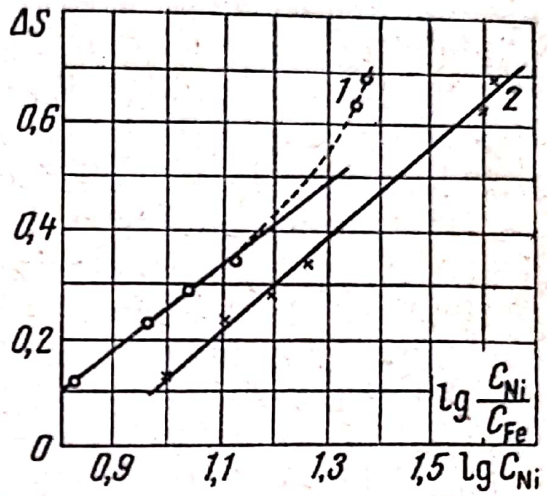


Fig. 42. Diagrama de etalonare pentru determinarea nichelului în oțelurile bogat aliate:
1 — în coordonate ΔS-lg C_{Ni}; *2* — în coordonate ΔS-lg $\frac{C_{Ni}}{C_{Fe}}$.

La analiza oțelurilor bogat aliate se pot ivi erori sistematice, din cauză că structura probelor și a etaloanelor nu corespunde. De aceea, înainte de a proceda la efectuarea analizelor prin metode spectrale, trebuie să se verifice în laboratorul metalografic, structura probelor și a etaloanelor. O oarecare diferență în structura lor poate fi suprimată practic, dacă se mărește timpul de calcinare prealabilă în scînteie. La început trebuie să se compare însă rezultatele cu datele laboratorului de chimie.

În afară de oțelurile aliate considerate mai înainte, adeseroi trebuie să se facă și analiza altor mărci diferite de oțeluri. Principala dificultate întîmpinată în calea elaborării sau adoptării unei noi metode este lipsa de etaloane.

Problema etalonării poate fi simplificată dacă se folosește metoda curbelor paralele [48—50]. Conform acestei metode, adăugarea unor elemente de aliaj suplimentare sau mărirea concentrațiilor lor are ca rezultat deplasarea paralelă a curbelor față de dreptele de etalonare construite pentru aliaje cu compoziție mai puțin complicată. Dacă aliajul prezentat laboratorului pentru analiză nu diferă prea mult de mărcile de oțeluri care se analizează, este suficient

Scanned with OKEN Scanner

să existe un singur etalon. El poate fi ales dintre probele industriale. Compoziția lui trebuie să fie stabilită prin analiză chimică executată cu atenție.

Pe baza etaloanelor anterioare se construiește diagrama de etalonare pentru fiecare element. În același sistem de coordonate se marchează un punct pentru etalonul noii mărci de aliaj. Prin acest punct se duce, paralel cu diagrama de bază, dreapta de etalonare pentru analiza aliajului care urmează să fie analizat.

Pentru construirea diagramelor de bază se pot folosi și aliaje binare. Ele trebuie să fie elaborate separat și apoi trebuie supuse la o analiză chimică precisă.

Metoda de mai sus trebuie abordată în mod critic, deoarece prezența unor impurități suplimentare are ca rezultat nu numai deplasarea paralelă a diagramelor de etalonare, ci și modificarea înclinării lor [50].

Pentru a obține o analiză a oțelurilor cu precizia necesară este importantă alegerea perechilor analitice de linii. În tabelele 30 și 31 sînt indicate liniile principale care se folosesc la analiza oțelurilor [3, 6, 7, 49]. Datele din aceste tabele pot fi utile la elaborarea unor noi metode de analiză a oțelurilor și la mărirea preciziei celor existente.

Tabela 30

Liniile spectrale care se folosesc pentru determinarea elementelor de aliaj și a impurităților din oțeluri și din fonte

Elementul care se determină	Intervalul de concentrații %	Lungimile de undă ale liniilor Å	Energia de excitație a liniilor eV
Al	0,2 —4	I 3 082,2	4,02
	0,01—0,3	I 3 092,7	4,02
	0,2 —2	I 3 944,0	3,14
	0,02—2	I 3 961,5	3,14
B	0,001—0,1	I 2 089,6	5,94
	0,001—1	I 2 496,8	4,96
	0,001—0,1	I 2 497,7	4,96
V	1—3	II 2 882,5	11,37
	0,1—2	II 3 102,3	11,10
	0,01—2	II 3 110,7	11,07
	0,001—0,02	I 3 183,4	3,91
	0,01—0,2	I 3 185,4	3,96
	0,05—3	I 3 875,1	3,23
	> 0,2	II 3 914,3	11,70

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 30 (continuare)

Elementul care se determină	Intervalul de concentrații %	Lungimile de undă ale liniilor Å	Energia de excitație a liniilor eV
W	0,2—20	II 2 397,1	13,54
	1—30	2 488,8	—
	0,2—2	I 3 300,8	4,36
	0,2—1	I 3 881,4	3,80
K	0,02—0,6	II 3 933,7	9,26
Co	0,7—48	I 2 411,6	5,24
	0,5—50	I 2 414,5	5,30
	0,7—48	2 420,7	—
	4,5	II 2 580,3	13,90
	0,7—48	2 648,6	—
	0,7—48	3 072,3	4,21
Si	0,1—2	I 2 506,9	4,95
	0,2—4	I 2 516,1	4,95
	0,03—0,5	I 2 528,5	4,93
	0,01—0,5	I 2 881,6	5,08
	0,1—5	I 3 905,5	5,08
Mg	0,01—0,3	II 2 795,5	12,08
	0,01—0,3	II 2 802,7	12,07
Mn	0,2—2	II 2 576,1	12,24
	0,1—1,2	II 2 593,7	12,20
	1—10	2 815,0	—
	0,2—2	2 933,1	—
	0,1—2	2 939,3	—
	0,3—30	II 3 482,9	12,82
	0,3—30	II 3 488,7	12,81
Cu	0,1—1,5	I 3 247,5	3,82
	~ 0,25%	I 3 274,0	3,78
Mo	2—5	2 684,1	—
	0,1—4	2 775,4	—
	0,1—3	II 2 816,2	—
	4—7	2 930,5	—
	1,01—1	I 3 170,3	3,91
As	0,01—0,3	I 2 288,1	—
	0,08—0,40	I 2 349,8	—

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 30 (continuare)

Elementul care se determină	Intervalul de concentrații %	Lungimile de undă ale liniilor Å	Energia de excitație a liniilor eV
Ni	1—10	II 2 316,0	—
	1—10	II 2 356,4	—
	0,3—20	II 2 394,5	14,48
	1—4	II 2 416,1	14,61
	5—55	I 2 992,6	4,17
	1—20	I 3 012,0	4,54
	0,05—1,2	I 3 050,8	4,09
	1—5	I 3 101,9	4,11
	1,5—5	I 3 391,0	3,65
	0,1—4	I 3 414,8	3,65
Nb	0,1—1,5	II 3 094,2	11,29
	0,1—4	II 3 130,8	11,17
	0,2—1,5	II 3 195,0	10,98
Te	0,002—0,02	I 2 142,8	—
Ti	1,5—4	I 2 646,6	4,73
	0,02—3	II 3 088,0	10,90
	0,2—1,5	II 3 103,8	12,71
	0,2—1	II 3 242,0	10,66
	0,004—3	II 3 261,6	12,52
	0,01—2,5	II 3 349,0	11,14
C	0,05—3,0	III 2 296,9	—
P	0,025—1,0	I 2 149,1	—
Cr	10—25	I 2 653,6	—
	0,02—3	II 2 677,2	—
	10—25	2 773,3	—
	0,2—2	2 830,5	—
	0,5—2	II 2 849,8	—
	10—25	2 853,2	—
	2—20	II 2 860,9	—
	1—20	II 2 862,6	—
	0,3—25	II 3 128,7	13,16
	0,3—25	II 3 147,2	13,18

Scanned with OKEN Scanner

Liniile spectrale ale fierului, care se folosesc ca linii de comparație

Lungimile de undă ale liniilor Å	Energia de excitație eV	Lungimile de undă ale liniilor Å	Energia de excitație eV
I 2 132,0	6,81	II 2 649,5	—
2 151,7	—	II 2 684,8	16,29
II 2 294,6	16,09	I 2 689,2	5,52
II 2 298,2	15,89	II 2 692,8	13,45
II 2 311,2	—	II 2 724,9	13,45
II 2 327,4	13,27	II 2 730,7	13,47
I 2 350,4	—	I 2 772,1	4,56
II 2 391,5	13,34	II 2 779,3	15,58
II 2 396,7	—	II 2 783,7	15,56
II 2 407,9	—	I 2 804,5	5,33
II 2 411,1	13,12	I 2 807,0	5,33
II 2 413,3	13,12	I 2 813,3	5,32
II 2 415,0	13,11	I 2 819,3	7,15
II 2 417,9	16,23	I 2 823,3	5,35
II 2 422,7	—	2 828,6	—
II 2 440,4	—	II 2 831,6	15,43
II 2 493,2	15,49	I 2 845,5	5,31
I 2 495,9	5,82	I 2 869,3	4,37
I 2 496,5	5,87	I 2 874,2	4,31
I 2 498,9	5,01	II 2 880,8	13,15
I 2 507,9	5,89	I 2 912,2	6,40
II 2 509,1	16,04	I 2 920,7	5,85
I 2 510,8	4,99	II 2 926,6	13,08
II 2 511,8	15,48	I 2 929,0	6,43
I 2 518,1	5,01	I 2 936,9	4,22
II 2 525,4	15,40	II 2 944,4	13,76
I 2 530,7	4,98	I 3 001,0	4,22
II 2 574,4	15,26	I 3 009,6	5,03
II 2 577,9	13,76	I 3 031,6	5,10
II 2 587,9	16,80	I 3 042,7	5,06
II 2 590,5	—	I 3 055,3	—
II 2 591,5	13,68	I 3 059,1	4,11
II 2 630,1	15,43	I 3 067,2	4,95
I 2 635,8	5,69	I 3 075,7	4,99

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 31 (continuare)

Lungimile de undă ale liniilor Å	Energia de excitație eV	Lungimile de undă ale liniilor Å	Energia de excitație eV
3 077,6	—	I 3 392,3	5,85
I 3 083,7	5,01	I 3 399,3	5,84
I 3 091,6	5,02	I 3 407,5	5,81
I 3 100,7	4,95	I 3 413,1	5,82
II 3 116,6	15,72	I 3 443,9	3,68
II 3 154,2	15,55	I 3 465,9	3,68
II 3 167,9	15,58	I 3 873,8	5,63
I 3 178,0	6,30	I 3 911,0	—
II 3 187,3	15,89	3 913,2	—
I 3 205,4	6,35	I 3 927,9	3,26
II 3 255,9	12,65	I 3 930,3	3,24
I 3 260,0	6,24	I 3 964,5	5,97
I 3 286,8	5,94	I 4 005,2	4,65
I 3 366,9	5,87	I 4 009,7	5,31

5. Analiza aliajelor pe bază de aluminiu

Analiza spectrală a aliajelor de aluminiu este una dintre metodele cel mai bine puse la punct. La analiza acestor aliaje se folosește, de cele mai multe ori, un generator de scîntei de înaltă tensiune. La nevoie, însă, se poate lucra și cu alte surse de lumină.

Probele de aliaje care se analizează au formă plană la capăt. Electrozii permanenți sînt niște vergele de aluminiu pur, cu diametrul de 6—8 mm, ascuțite în formă de trunchi de con, cu diametrul suprafeței de lucru de 2 mm. Se pot utiliza, de asemenea, electrozi confecționați din materialul supus analizei. Lungimea intervalului analitic este de 2,5 mm. Lățimea fantei spectrografului este de 0,02 mm. Ca sursă de lumină pentru analiză servește un generator de scîntei. Intensitatea curentului este de 1,5—2 A; capacitatea de 0,005 μF, iar inductivitatea, 0. Timpul de calcinare în scîntei este de 1,5 min. Timpul de expunere a plăcii fotografice este de la 30 s la 1 min, în funcție de tipul de placă.

Scanned with OKEN Scanner

Diagramele de etalonare pentru determinarea siliciului, a fierului, cuprului, manganului, titanului, nichelului și calciului sînt date în fig. 43. Perechile analitice sînt: Si 2 435,2 — Al 2 652,5 Å; Fe 2 749,3 — Al 2 652,5 Å; Mn 2 949,2 — Al 2 652,5 Å; Cu 3 274,0 — Al 3 050,1 Å; Ti 3 234,5 — Al 3 050,1 Å; Zn 3 345,0 — Al 3 050,1 Å; Ca 3 179,3 — Al 3 050,1 Å.

Principalele linii analitice pentru analiza diferitelor aliaje pe bază de aluminiu sînt indicate în tabela 32 [3, 7].

Avînd în vedere faptul că în aliajele de aluminiu este greu să se aleagă perechi omoloage de linii, trebuie să se dea mare atenție menținerii unor condiții identice de analiză. E deosebit de important să se mențină regimul sursei de lumină, lungimea intervalului analitic și forma de ascuțire a electrozilor.

Analiza aliajelor de aluminiu în arcul de curent alternativ se face cu curent cu intensitatea de 2 A [7]. Aceste aliaje se pot analiza și în scînteie de joasă tensiune [51] ori de înaltă tensiune [52].

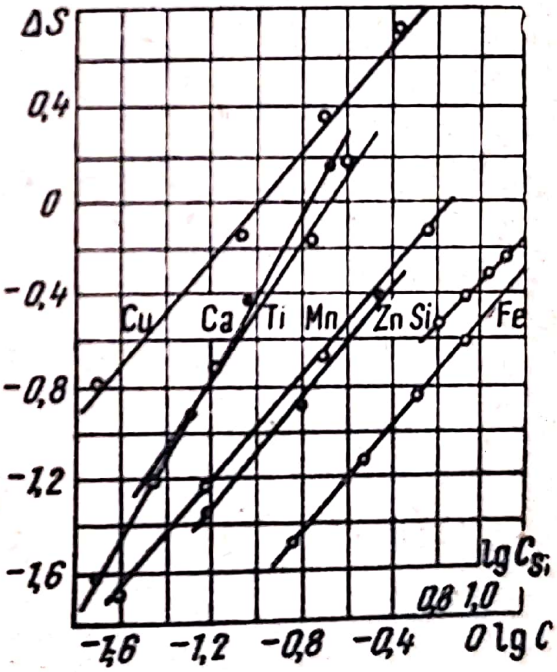


Fig. 43. Diagrama de etalonare pentru determinarea siliciului, a fierului, cuprului, manganului, titanului, nichelului și calciului în silumin.

6. Analiza aliajelor pe bază de cupru

Analiza spectrală a aliajelor pe bază de cupru întîmpină adeseori dificultăți mari. În compoziția acestor aliaje intră, în afară de cupru, mari cantități de adaosuri. Cînd se face determinarea lor, se manifestă în modul cel mai pronunțat influența „terților" elemente. La aliajele de cupru se observă adesea o mare neomogenitate în ce privește compoziția (licuația). Analiza spectrală a aliajelor pe bază de cupru, în care concentrația adaosurilor variază în limite restrînse, se poate face prin

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 32

Liniile spectrale analitice pentru aliajele de aluminiu

Elementul	Concentrație %	Lungimile de undă Å	Energia de excitație eV
Al		II 2 321,6	—
		I 2 367,1	5,22
		I 2 373 4	5,22
		I 2 568,0	4,81
		I 2 575,1	4,81
		I 2 652,5	4,66
		I 2 660,4	4,66
		II 2 669,2	10,62
		II 2 816,2	17,80
		I 3 050,1	7,65
		I 3 082,2	4,02
		II 3 586,9	21,28
Be	0,0008—0,2	I 2 348,6	5,28
	0,005—0,06	II 3 130,4	13,27
		I 2 650,5	7,10
Fe	0,002—2,2	II 2 599,4	12,63
	0,1—2,2	I 3 020,6	4,11
		II 2 739,5	13,37
		II 2 743 2	13,47
		II 2 749,2	13,44
	0,3—3,0	II 2 753 3	15,63
		II 2 755,7	12,33
		I 2 973,2	4,24
		I 2 999,5	4,99
Co	0,2—1,0	II 2 307,9	15,48
Si	0,002—2,0	I 2 516,1	4,95
	0,1—2,0	I 2 881,6	5,08
		I 2 528,5	4,93
	2,0—11,0	I 2 514,3	4,93
		I 2 519,2	4,93
	9,0—14,0	I 2 435,2	5,87
		I 2 987,6	4,93

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 32 (continuare)

Elementul	Concentrația %	Lungimile de undă Å	Energia de excitație eV
Mg	0,001	II 2 802,7	12 06
	0,01—3,0	I 2 852,1	4 34
		II 2 790 8	16,50
		II 2 928 8	16,30
		2 779,8	—
	9,0—16,0	I 2 776,7	7,17
		2 915 5	—
		I 3 332,2	6,43
		I 3 329,4	—
Mn	0,01—1,0	II 2 593,7	12,20
		2 933,1	—
	0,1—1.8	II 2 949,2	12,80
		II 2 672,6	15,77
Cu	0,001—1,0	I 3 274 0	3,78
		I 3 247,5	3,82
	1,0—1,5	II 2 294,4	13,23
		II 2 369,9	13,48
		I 2 824.4	5.78
		I 2 961,2	5,57
Ni	0,02—0,5	I 3 414,8	3,65
		II 2 510,9	14,59
	0,5—2,5	II 2 416,1	14,61
		I 3 101,9	4,42
Sn	0,01—0,1	I 3 175,0	4,33
Pb	0,1—1,0	I 2 833,1	4,40
Ti	0,01—0,25	II 3 349,4	10,58
Cr	0,1—0,4	II 2 835,6	—
Zn	0,02—0,5	I 3 345,0	7,78
	2—10	I 3 302,6	7,78
		I 3 282,3	7,78
		II 2 558 0	20,34
		II 2 502.0	20,34

Scanned with OKEN Scanner

metodele obișnuite. În acest caz, pentru fiecare marcă de aliaj trebuie să existe o garnitură proprie de etalonare. Rezultatele satisfăcătoare se pot obține în urma analizei acestor aliaje atît cu surse de lumină cu arc, cît și cu scînteie [54].

Pentru multe bronzuri și alămuri nu se pot construi diagrame de etalonare în condiții obișnuite de analiză, din cauza influenței „terțelor" elemente. Trebuie să se țină seamă de aceste influențe [53, 54] sau să se găsească metode de a le combate. Pentru a elimina influența „terțelor" elemente se folosește uneori o sursă specială de lumină: o descărcare de joasă tensiune sub formă de impuls [55].

Rezultate bune în ce privește eliminarea influenței „terțelor" elemente s-au obținut la analiza spectrală cu preluarea substanței în scînteie de contact [56, 57]. Această metodă constă în următoarele: cu ajutorul unei surse de curent continuu se încarcă un condensator la care un pol se conectează la metalul care se cercetează, iar celălalt, la un electrod permanent confecționat din material neutru (fig. 44). Cînd electrozii vin în contact se produce o descărcare sub formă de scînteie, din care cauză substanța care urmează să fie analizată este transportată pe electrodul permanent. Electrodul cu substanța transportată pe el se montează în stativ, ca probă de analizat.

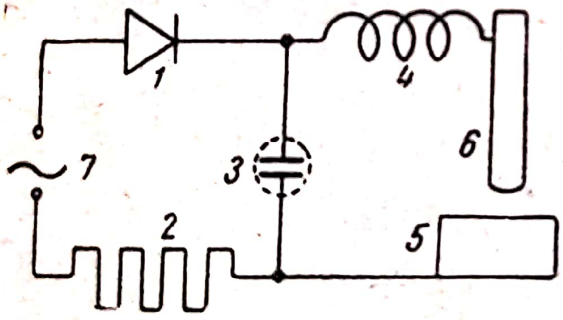


Fig. 44. Schema electrică a dispozitivului de luat probe prin scînteie de contact:
1 — redresor; *2* rezistență; *3* — capacitate; *4* — inductivitate; *5* — proba de analizat; *6* — electrod-suport; *7* — rețea de curent alternativ.

Pentru analiză se iau etaloane și probe de analizat și se ard într-un arc sau în scînteie în condiții identice. Pe baza etaloanelor se construiește o diagramă de etalonare pentru determinarea unei anumite concentrații a elementului în proba care se analizează.

Cînd se preia substanță cu ajutorul scînteii de contact se caută ca fiecare descărcare individuală să se facă pe o suprafață proaspătă a probei care se cercetează. Substanța se ia pentru analiză de pe o suprafață de 2—3 cm². În

Scanned with OKEN Scanner

modul acesta se reduce influența licuației aliajelor asupra rezultatelor analizei spectrale.

Substanța transferată are compoziție apropiată de aceea a probelor care se analizează. În afară de aceasta, ea arde complet în sursa de lumină, în timpul stabilit. Din

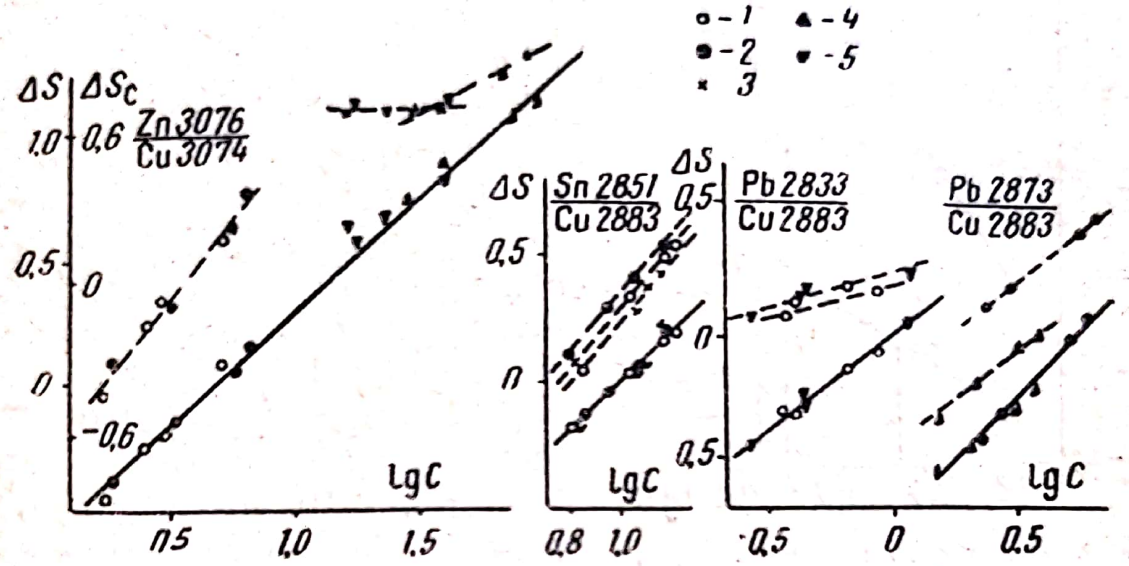


Fig. 45. Diagrama de etalonare pentru determinarea zincului, a staniului și a plumbului în aliajele pe bază de cupru cu ajutorul luării probei prin scînteie de contact (linii continue) și fără luare de probă (linii întrerupte):

1 — bronzuri OȚS; *2* — bronzuri OȚ; *3* — bronzuri OF; *4* — alămuri LS; *5* — alămuri LK.

această cauză, influența „terțelor" elemente scade considerabil.

Din fig. 45 rezultă că pentru zinc, staniu și plumb se obțin, cu ajutorul acestei metode, diagrame de etalonare unice la alămuri și bronzuri, cu excepția alamei cu conținut de siliciu de peste 5%.

Transferarea substanței în scînteie de contact se poate face și cu curent alternativ. În acest caz, din schema electrică a dispozitivului de luat probe (fig. 44) se exclude redresorul, iar în locul condensatoarelor electrolitice se folosesc condensatoare cu hîrtie sau altele, calculate pentru curent alternativ cu tensiunea de cel puțin 220 V. În acest scop se poate utiliza și accesoriul pentru arc, deconectîndu-se generatorul de scîntei.

Metoda efectuării analizei este aceeași ca în cazul transferării probei cu curent continuu. Curbele de etalonare pentru determinarea zincului, a staniului și a plumbului în bronzurile cu staniu sînt date în fig. 46.

Rezultate bune ale analizei aliajelor pe bază de cupru s-au obținut, în ultimul timp, în arc cu electrozi cu polaritate constantă [58]. În cazul cînd materialul care se analizează este catod, se poate elimina, practic, influența „terțelor" elemente din bronzurile cu staniu și din alămurile cu plumb și siliciu.

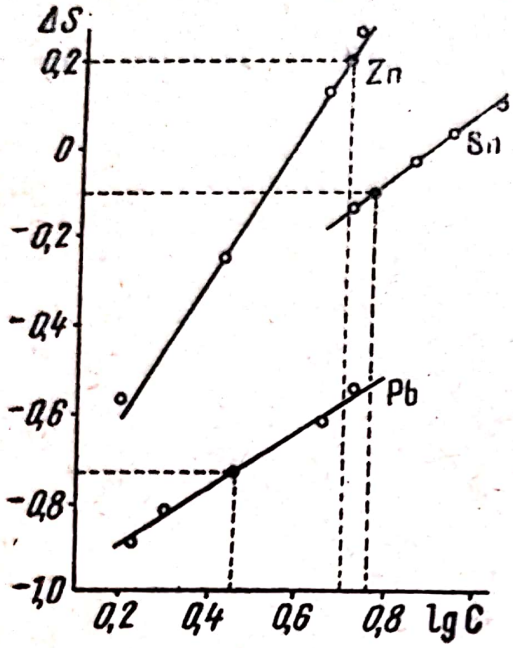


Fig. 46. Curbele de etalonare pentru determinarea zincului, staniului și plumbului în bronzurile cu staniu, construite prin metoda celor trei etaloane.

Pentru obținerea arcului cu electrozi cu polaritate constantă este suficient să se conecteze, în circuitul înfășurării primare a transformatorului generatorului de arc de curent alternativ, patru detectoare cu germaniu, legate în paralel. În aceste condiții, scînteia de ardere ia naștere sărind peste cîte o semiperioadă a curentului alternativ.

Analiza se efectuează după următoarea metodă. Probele de alămuri silicoase care urmează să fie analizate se supun la calcinare sub un curent de 6 A, timp de 2 min.

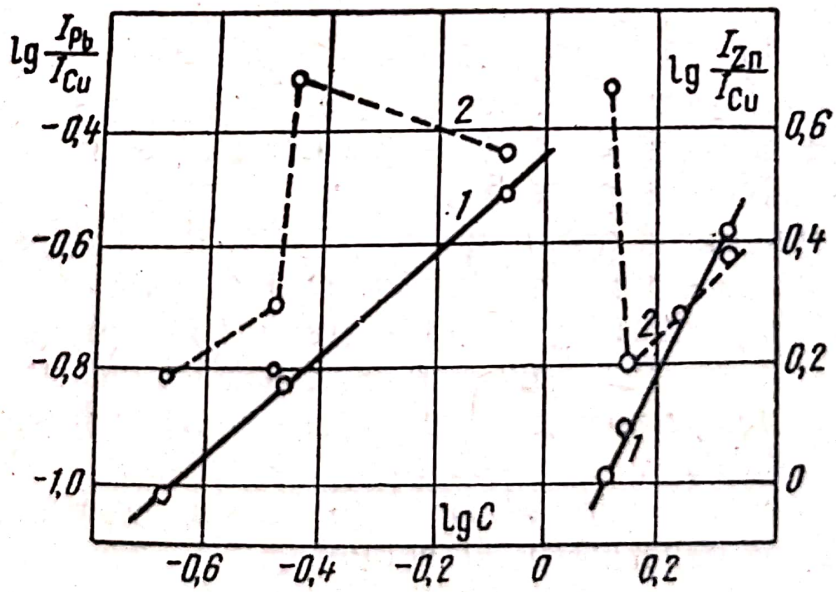


Fig. 47. Diagrame de etalonare pentru determinarea zincului și a plumbului în alămurile silicioase:
1 — în arc cu electrozi cu polaritate constantă (proba este catod); *2* — în arc de curent alternativ.

Scanned with OKEN Scanner

Liniile spectrale analitice pentru aliajele pe bază de cupru

Elementul	Concentrația %	Lungimile de undă Å	Energia de undă eV
Al	0,01—1,2	I 3 082,2	4,02
	0,4—1,2	II 2 816,2	17,80
	2,5—3,5	I 2 660,4	4,66
Fe	0,1—2,5	II 2 755,7	12,33
	0,1—7,0	II 2 739,5	13,37
	0,1—1,5	II 2 382,0	13,06
	1,5—2,6	II 2 749,2	13,44
		II 2 753,3	15,63
	3,5—7,0	II 2 741,4	—
Si	0,8—1,6	I 2 881,6	5,08
	3—4	I 2 516,1	4,95
		I 2 514,3	4,93
Mn	0,5—4,0	II 2 949,2	12,80
		2 933,1	—
Ni	2,0—6,5	II 2 416,1	14,61
		I 3 002,5	4,16
		I 3 012,0	4,54
		II 2 394,5	14,48
		II 2 345,3	—
Sn	0,15—2,5	I 2 840,0	4,78
	2—12	I 2 558,0	—
		I 2 706,5	4,78
		I 2 850,6	5,41
		I 3 009,1	4,33
		I 2 863,3	4,32
	5—13	I 3 175,0	4,33
		I 3 262,3	4,87

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 33 (continuare)

Elementul	Concentrația %	Lungimile de undă Å	Energia de excitație eV
Pb	0,014—4,0	I 2 833,1	4,40
	0,4—4,0	I 2 663,2	—
		I 2 476,4	—
	2,0—9,0	I 2 873,3	5,60
P	0,01—1,3	I 2 554,9	—
		I 2 535,6	—
Zn	0,05—5,3	I 3 302,6	7,78
	0,8—32	II 2 558,0	20,34
	0,8—12,0	I 2 801,1	8,50
		I 3 345,0	7,78
	2—40	I 3 075,9	4,03
	4,7—53	II 2 502,0	20,34

Tabela 34

Liniile de comparație ale cuprului folosite la analiza aliajelor pe bază de cupru

Lungimile de undă Å	Energia de excitație eV	Lungimile de unda Å	Energia de excitație eV
II 2 356,6	13,23	II 2 721,7	18,65
II 2 369,9	13,48	I 2 766,4	6,12
II 2 400,1	13,42	II 2 769,7	18,39
II 2 489,6	13,23	I 2 824,4	5,78
I 2 492,1	4,97	I 2 882,9	—
II 2 506,3	18,42	I 2 961,2	5,57
II 2 526,6	—	I 3 010,8	5,50
II 2 529,3	10,68	I 3 036,1	5,72
II 2 544,8	18,30	I 3 063,4	5,69
II 2 590,5	18,65	I 3 073,8	5,42
II 2 598,8	18,42	I 3 308,0	8,82
II 2 689,3	18,42	I 3 365,4	8,78

Scanned with OKEN Scanner

Electrodul permanent este de cupru, ascuțit în formă de trunchi de con. Timpul de expunere a plăcilor fotografice este de 10—40 s, în funcție de sensibilitatea lor. Celelalte condiții sînt aceleași ca la analiza cu luare de probă. În fig. 47 sînt reproduse diagramele de etalonare pentru determinarea zincului și a plumbului, cînd se lucrează cu arc cu polaritate constantă. Diagrame liniare de etalonare se obțin și pentru determinarea manganului, a fierului, staniului și siliciului în alămurile silicioase.

În alămuri și bronzuri se determină numeroase elemente; o listă a liniilor analitice care se folosesc este dată în tabelele 33 și 34 [3, 6, 7].

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL V

Metode de analiză spectrală a pulberilor și a soluțiilor

Metodele spectrale de analiză a pulberilor și a soluțiilor se folosesc pe scară largă pentru studierea compoziției chimice a minereurilor, mineralelor, zgurilor, solurilor, sticlelor, cenușilor de vegetale, a materialului biologic, a reactivilor chimici și a surselor de ape minerale. Majoritatea obiectelor enumerate se găsesc în stare dispersă, iar altele se transpun în această stare. Necesitatea mărunțirii sau a dizolvării probelor este impusă de reaua lor conductibilitate, de neomogenitatea distribuției elementelor care urmează să fie determinate, precum și de diferența mare în compoziția lor procentuală.

Unele dintre cauzele arătate mai sus fac necesar să se transforme în pulbere sau în soluție probele monolitice de aliaje și de metale. Operațiile suplimentare de pregătire a probei pentru analiză sînt justificate de posibilitatea de a elimina influența structurii materialelor și a neomogenității compoziției lor; uneori se reușește să se reducă influențele dăunătoare ale „terților" elemente. În afară de aceasta, se simplifică foarte mult problema etalonării, deoarece se poate utiliza pe scară largă prepararea sintetică a etaloanelor.

La analiza spectrală a pulberilor și a soluțiilor se folosesc diferite procedee de introducere a probei în norul descărcării.

Scanned with OKEN Scanner

1. Introducerea în sursa de lumină a probei sub formă de pulbere

Vaporizarea prin orificiul electrodului de cărbune. În acest procedeu, se introduce proba într-o cavitate a electrodului de cărbune spectral pur și se vaporizează în arc de curent continuu sau alternativ. Pentru a împiedica împrăștierea pulberii se recurge la fixarea ei cu ajutorul unor substanțe organice care se gudronizează cu ușurință cînd sînt încălzite. Dintre aceste substanțe se folosesc mai ales cristale mici de cupferon. Ele se pun pe suprafața pulberii și se încălzesc împreună cu electrodul. Pulberea îmbibată cu gudron se îndeasă cu un mic baston de sticlă.

Adeseori se acoperă proba cu o picătură de colodiu sau cu un strat de săruri de elemente alcaline. Pentru a împiedica împrăștierea, se mai recurge la amestecarea probei cu praf de cărbune în proporția de 1 : 1 sau se presară un strat de praf de cărbune pe deasupra probei.

Dacă se amestecă proba cu praf de cărbune se poate evita concreționarea diferitelor particule ale probei într-o picătură mare și se poate realiza o pătrundere mai uniformă a elementelor în sursa de lumină [59]. Acest din urmă rezultat contribuie la reducerea influenței „terților" elemente.

Substanța din craterul electrodului pătrunde în arc în urma tansformării sale în vapori. Viteza de pătrundere a elementului va fi determinată, în special, de temperatura sa de fierbere.

Ordinea în care pătrund substanțele în norul gazos al arcului este determinată de seriile de volatilitate [5] date în tabela 35. Cele mai volatile sînt elementele de la începutul fiecărei serii.

Tabela 35

Ordinea în care apar liniile spectrelor elementelor în arcul de cărbune [14]

Vaporizarea probei la orificiul anodului

Seria I. *Aliaje ale metalelor*

Hg, As, Cd, Zn, Te, Sb, Bi, Pb, Tl, Mn, Ag, Cu, Sn, Au, In, Ga, Ge, Fe, Ni, Co, V, Cr, Ti, Pt, U, Zr, Hf, Nb, Th, Mo, Re, Ta, W, B.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 35 (continuare)

Seria I *Aliaje ale metalelor nobile*

Ag, Au, Pd, Rh, Pt, Ru, Ir, Os.

Seria II. *Oxizi*

Hg, As, Cd, Zn, Bi, Sb, B, Pb, Tl, Mo, Sn, W, Mn, Mg, Cu, Ge, In, Ga, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca, Si, Be, Al, V, Cr, Ti, U, Sc, Mo*, Re*, Zr, Hf, Th, Nb, Ta, W*, B*.

Metalele alcaline (Li, Na, K, Rb, Cs) se situează între zinc și mangan, iar pămînturile rare (Y, La, Ce, Pr, Nb, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu) se situează între crom și toriu. Elementele însemnate cu o steluță pătrund parțial în flacăra arcului împreună cu părțile componente volatile ale probei sub formă de oxizi care se vaporizează bine.

Seria III. *Carbonați*

Cd, Zn, (K, Na, Li), Pb, Tl, Mn, Mg, Cu, Fe, Co, Ni, Ba, Sr, Ca,

Elementele ale căror simboluri sînt închise între paranteze pătrund în flacăra arcului împreună.

Seria IV. *Fosfați*

(Cd, Zn, Bi, Sn, Pb, Na), (Mn, Mg, Cu), (Fe, Co, Ni), Ca, Al, Cr, (La, Y, Th, Zr).

Seria V. *Sulfuri*

Hg, As, Ge, Cd,, Pb, Sb, Bi, Zn, Tl, Mo, Re, In, Ag, Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Mo*, Re*,

Seria VI *Cloruri*

(Li, Na, K, Rb, Cs), Mg, (Ca, Sr, Ba).

Seria VII. *Sulfați*

K, Na, Mg, Li Ca, Ba.

Volatilitatea elementelor în stare liberă (seria I) pînă la fier corespunde cu temperatura lor de fierbere. Elementele următoare, avînd o temperatură înaltă de fierbere, formează combinații greu volatile cu carbonul (carburi).

O altă serie de oxizi volatili (II) nu diferă prea mult de seria I. Aceasta se explică prin descompunerea în arc a oxizilor multor metale. Procese de descompunere și de readucere au loc și la analiza carbonaților și a fosfaților. De aceea, seriile lor de volatilitate sînt apropiate de seria II.

Scanned with OKEN Scanner

Sulfurile și clorurile sînt combinații chimice mai stabile și volatilizarea lor are loc, de regulă, mai intens decît a metalelor pure.

În perioada inițială a arderii arcului, temperatura electrodului nu este prea înaltă și, de aceea, se vor volatiliza elementele și compușii chimici situați la începutul seriei de volatilitate. În spectru pot apărea liniile unor elemente cum sînt mercurul, arsenul, cadmiul, zincul, bismutul, sodiul, potasiul și alte cîteva. Pe măsură ce electrodul se încălzește, încep să pătrundă intens în norul gazos și elemente cu temperatură înaltă de fierbere.

În funcție de compoziția norului gazos, variază și temperatura lui. Pentru a se crea condiții identice de descărcare în tot timpul expunerii se amestecă proba cu așa-numite substanțe-tampon. Ele reduc sensibil temperatura arcului și o mențin aproximativ constantă în cursul volatilizării tuturor probelor care se studiază. Ca substanțe-tampon se folosesc sărurile elementelor alcaline (NaCl, KCl, Li_2CO_3 și altele), precum și clorura de amoniu NH_4Cl.

În fiecare caz concret se poate descoperi ordinea pătrunderii elementelor în norul gazos, fotografiind spectrul pe o placă fotografică mobilă. Pe această bază trebuie să se aleagă adîncimea necesară a orificiului din electrodul de cărbune, timpul de expunere, intensitatea curentului arcului și celelalte condiții de lucru.

Substanțele situate la începutul seriei de volatilitate se volatilizează dintr-un orificiu de 5—8 mm adîncime. În funcție de cantitatea de substanță se alege un orificiu cu diametrul de la 2—4 mm.

Pentru mărirea sensibilității determinării elementelor ușor volatile, adeseori se folosește faptul că ele se volatilizează la temperaturi relativ joase. În acest scop se ia o probă de 50—100 mg și se face volatilizarea ei într-un arc cu curent de 2—5 A. Din cauza încălzirii slabe a electrozilor sub curenți de mică intensitate, pătrunderea elementelor greu volatile în norul gazos este întîrziată. Timpul de expunere a plăcilor trebuie să corespundă timpului de pătrundere efectivă a impurităților căutate. El se determină cu ajutorul spectrogramelor fotografiate pe o placă mobilă.

Cînd se determină elemente greu volatile, adîncimea orificiului este de 2—4 mm, și intensitatea curentului arcului este de 10—20 A, iar uneori și mai mare. Forma elec-

Scanned with OKEN Scanner

trozilor de cărbune se alege în așa fel, încît evacuarea căldurii în adîncime să se reducă, iar încălzirea probei să se intensifice (fig. 48).

Încălzirea electrozilor este diferită în arcul de curent continuu și în cel de curent alternativ. În arcul de curent

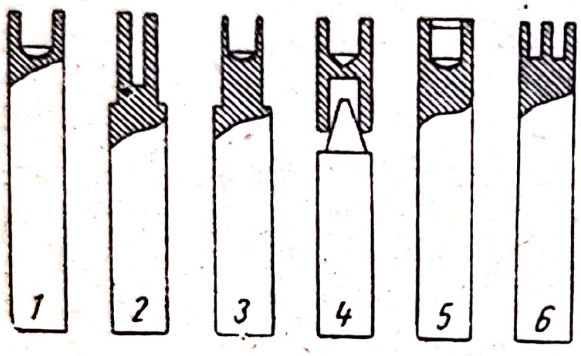


Fig. 48. Formele electrozilor de cărbune inferior care se utilizează: *1* — electrod cu scobitură largă; *2* — electrod cu scobitură îngustă; *3* — electrod cu scobitură cu pereți subțiri; *4* — electrod cu piesă de adaos; *5* — electrod cu capac de cărbune (pentru a se evita azvîrlirea afară a probei); *6* — electrod cu proeminență centrală pentru a se evita deviația descărcării.

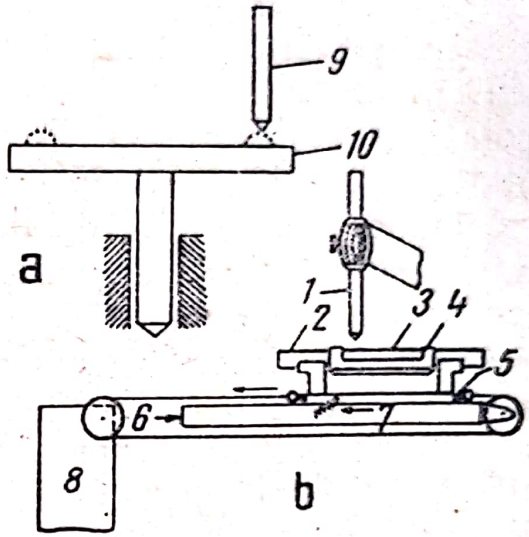


Fig. 49. Schema electrodului inferior mobil: *a* — electrod rotativ; *b* — măsuța mișcării longitudinale [66]: *1* — electrod superior; *2* — electrod inferior; *3* — placa cu proba; *4* — fixator de tinichea; *5* — postament cu borne; *6* — riglă; *7* — conductor care leagă rigla cu postamentul; *8* — mecanism electric cu antrenare; *9* — electrod superior; *10* — disc metalic (de grafit).

alternativ, temperatura capătului electrodului de cărbune poate atinge 2 500°C. Pe catodul arcului de curent continuu ea este de circa 3 000°C, iar în regiunea anodică se apropie de 4 000°C. De aceea, pentru volatilizarea elementelor greu volatile se recomandă, uneori, să se conecteze proba la anod [5, 8].

Utilizarea electrozilor mobili. Ca electrod mobil se folosesc plăci de metal sau de grafit. În lungul plăcii se face un șanț adînc de 1 mm și lat de 3—4 mm. Proba se aplică sub formă de strat uniform în scobitura acestui șanț. Placa cu proba servește ca electrod inferior. Ea se așază pe o măsuță, care este pusă în mișcare de un motor electric. O construcție simplă a măsuței este dată în fig. 49.

Cînd se lucrează după această metodă se poate vedea că elementele pătrund fracționat în norul gazos. Cea mai avantajoasă este folosirea electrodului mobil la determina-

Scanned with OKEN Scanner

rea componentelor ușor volatile. Această metodă se aplică însă, uneori cu succes, la determinarea oxizilor de aluminiu, a fierului, siliciului, titanului, magneziului, calciului și a altor elemente. Ca sursă de excitare servește un arc de curent alternativ ($I = 10$ A). Se poate folosi și regimul de excitare a spectrului în scînteie.

Metoda prin insuflare a probei [51]. Această metodă constă, în esență, în faptul că pulberea se insuflă în intervalul arcului de jos în sus. Schema unei instalații recomandabile de acest fel este dată în fig. 50. Electrozii *1*, de cărbune sau de cupru, se așază orizontal. Se toarnă o porțiune determinată de pulbere în vasul *2*, construit din sticlă organică, fixat pe tija unui vibrator electric. Sub acțiunea vibrațiilor, pulberea se adună spre centru, unde este prinsă de un jet de aer și aruncată, prin canalul țevii fixe *3*, în intervalul arcului. Pentru ca pulberea să nu facă să devieze flacăra arcului, poziția acesteia se stabilizează printr-un alt curent de aer care învăluie vasul la exterior. Acest curent de aer abate flacăra arcului în sus și o menține în această poziție. Viteza curentului de aer se alege în așa fel, încît flacăra să nu se depărteze de șuvoiul de pulbere. Presiunea aerului în țeava racordată la vas este de 6—12 cm H_2O. Diametrul țevii fixe *3* este de 2 mm.

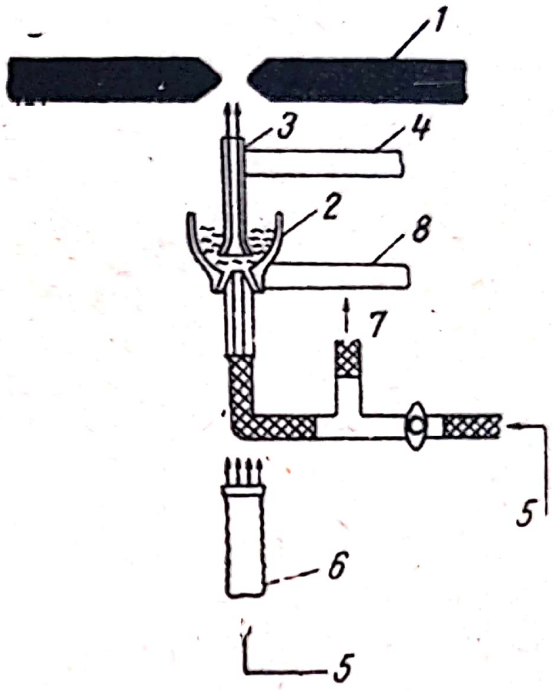


Fig. 50. Schema instalației pentru excitarea spectrelor prin metoda insuflării:
1 — electrozi; *2* — mic vas de sticlă organică; *3* — tub pentru introducerea pulberii în scînteie; *4* — dispozitiv de fixare; *5* — intrarea aerului; *6* — țeavă ondulată; *7* — intrarea aerului în manometru; *8* — tija vibratorului.

Spectrele se excită în arc de curent alternativ ($I = 8 - 10$ A). Electrozii nu se impurifică și se folosesc un timp îndelungat fără a fi curățiți.

Datorită schimbării neîncetate a mediului gazos din intervalul arcului și micșorării volatilizării fracționate a pulberii, cînd se folosește metoda insuflării se asigură o sensibilitate ridicată și o precizie bună a analizelor.

Scanned with OKEN Scanner

Metoda descrisă înainte este o variantă modificată a metodei în care pulberea se presară prin intervalul analitic de sus în jos. Pulberea care se scurge din orificiul unei pîlnii conice nu are limite precise și substanța se poate depune pe electrozi, impurificîndu-i cu componente greu volatile. Din această cauză, compoziția mediului gazos al norului descărcării variază în timpul arderii, ceea ce reduce precizia analizei.

Brichetarea pulberilor. Adeseori pulberea care se studiază se amestecă cu cărbune, cu cupru și cu alți lianți buni conducători de curent. Din acest amestec se fac brichete. Aceste brichete, în greutate de 1—3 g, se obțin la orice presă care asigură presiunea necesară (2 000—4 000 kg/cm²). Pentru a fi arse în arc sau în scînteie, tabletele-brichete astfel preparate se așază pe un electrod masiv de metal sau de cărbune.

2. Introducerea soluțiilor în surse de excitare

La analiza soluțiilor, proba se prezintă sub formă de lichid sau de depuneri de săruri obținute după vaporizarea unui mic volum de lichid. Ca atare, se recomandă procedee diferite de introducere a probei în sursa de excitare.

Metode de analiză directă a soluțiilor. Pentru introducerea unei soluții în sursa de excitare se folosesc diferite tipuri de fulguratoare sau instalații cu disc rotativ.

Schema unei instalații tipice cu disc rotativ este reprezentată în fig. 51. Discul de lucru *3*, cu diametrul de 4—6 cm, se confecționează din nichel, cupru sau alt material neutru și care se umezește bine. El se fixează pe același arbore cu discul *1*, care este legat cu motorul *9* printr-o transmisie cu curea. Arborele se fixează într-un suport metalic și face contact electric cu el. În modul acesta se exclude necesitatea de a folosi un contact special cu perie. Întregul sistem se montează pe o măsuță de material izolator. Această măsuță se fixează pe suportul inferior al unui stativ. Pe suportul superior al acestui stativ se fixează electrodul permanent. Folosirea unui stativ standard înlesnește fixarea și reglarea electrozilor.

Discul de lucru se cufundă cu partea sa inferioară în soluție. Prin învîrtire, suprafața discului udată de soluție

Scanned with OKEN Scanner

se deplasează în mod uniform spre electrodul opus. Viteza aproximativă de rotație a discului este de 3—4 rot/min.

Ca sursă de excitare a spectrului se poate utiliza atît arcul cît și scînteia. Înainte de a fotografia spectrul se recomandă să se lase materialul la calcinat un timp egal cu o rotație completă a discului.

Procedee de analiză a depunerilor de săruri. Un volum de soluție de 0,2—0,3 ml se poate introduce în scobitura electrodului de cărbune. Sărurile care s-au depus după evaporarea soluției care se analizează se ard în arc. Pentru a evita pătrunderea soluției în adîncime se îmbibă în prealabil orificiul electrodului cu petrol sau cu o soluție de 5% polistiren în benzen.

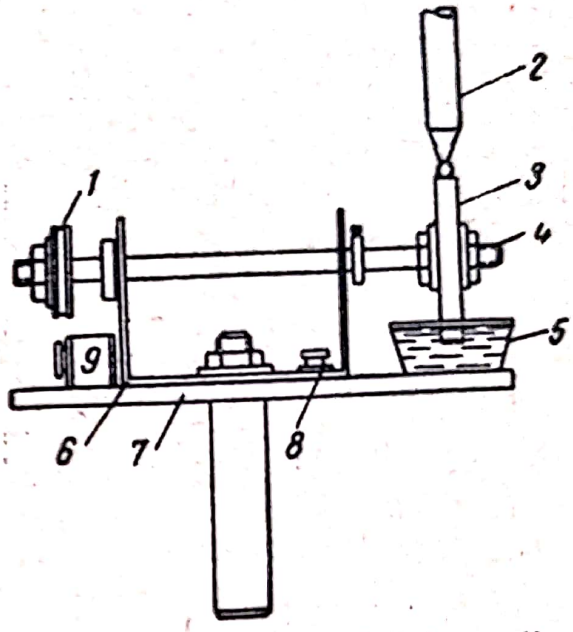


Fig. 51. Schema instalației cu disc rotativ pentru introducerea soluției în scînteie:
1 — roată de transmisie; *2* — electrod permanent; *3* — disc de lucru de metal (grafit); *4* — arbore; *5* — vas cu soluție; *6* — suport metalic; *7* — măsuță de material izolator; *8* — bornă pentru conectarea conductorului care vine de la generatorul de arc sau de scînteie; *9* — motor „Warren".

Se pot introduce, de asemenea, vergele de cărbune de 8—10 mm lungime în soluție care urmează să fie analizată și se lasă timp de 1—2 ore. După uscare, aceste vergele de cărbune devin obiecte de analiză. Fără îndoială că atunci cînd se aplică acest procedeu de introducere a substanței în arc este greu să se realizeze volatilizarea ei completă.

Acest neajuns se remediază dacă se picură soluția pe fața din capătul electrodului, îmbibat în prealabil cu 1—2 picături de soluție de 5% polistiren în benzen. Pelicula de polistiren care s-a format se distruge puțin sub influența unei soluții slabe (5%) de acid sulfuric. Acidul sulfuric se poate introduce în soluția care se studiază sau se poate aplica separat pe electrod. Prin distrugerea peliculei de polistiren, soluția pătrunde parțial în cărbune. Sărurile se concentrează în stratul superficial subțire și pot fi volatilizate complet în arc sau în scînteie. Dacă se înde-

Scanned with OKEN Scanner

plinesc aceste operații simple, se poate mări de cîteva ori sensibilitatea determinării multor elemente [61].

O mare sensibilitate a analizei se poate realiza lucrînd după metoda lui Feldman [62]. Această metodă constă, în esență, în următoarele. Se toarnă soluția într-un mic cilindru scobit într-o vergea de cărbune. Acest cilindru servește ca electrod superior. Soluția se infiltrează prin fundul subțire și poros al cilindrului și se evaporează în norul descărcării. Ca sursă de lumină se folosește scînteia de înaltă tensiune. Folosirea arcului este dificilă, deoarece soluția începe repede să fiarbă. Metoda descrisă mai sus poate fi folosită pentru determinarea microelementelor în materialele biologice [63].

3. Prepararea etaloanelor și a probelor pentru analiză

Condițiile pe care trebuie să le îndeplinească etaloanele de aliaje rămîn în vigoare și cînd este vorba de etaloanele de pulberi și de soluții. În cazul de față se mai pun și alte condiții: 1) este necesar ca particulele de pulbere ale etaloanelor să aibă dimensiuni identice cu particulele probei care se analizează; 2) elementele care se determină trebuie să fie introduse în etaloane sub formă de combinații chimice de același fel ca acelea în care ele există în probe; 3) în cazul analizei soluțiilor trebuie să se folosească același solvent pentru etaloane și pentru probele care se analizează; 4) etaloanele pentru determinarea concentrațiilor slabe ale elementelor trebuie să fie preparate ținînd seamă de puritatea reactivilor utilizați.

Etaloanele sub formă de pulbere se pot prepara cu ușurință dacă există o probă de același tip, analizată bine prin metode chimice. Această probă se ia ca etalon de bază.

Prin diluarea substanței acestui etalon de bază se pot obține 2—3 probe cu concentrație mai mică a elementelor care urmează să fie determinate.

Adeseori trebuie să se considere ca bază un amestec de mai multe elemente în proporții cunoscute. În aceste cazuri, care sînt cele mai numeroase, ca bază servește o probă de același tip, care nu cuprinde impuritățile ce urmează să fie determinate.

Pentru executarea etaloanelor cu concentrație mare se introduce în cantitatea de probă inițială un adaos format din componentele care urmează să fie determinate.

Scanned with OKEN Scanner

În toate etaloanele trebuie să se introducă un standard intern. Standardul intern se introduce în același raport în toate probele care se analizează. Etaloanele și probele se diluează cu clorură de sodiu (NaCl) și cu praf de grafit în raportul 1 : 2 : 2.

Diluarea puternică permite să se reducă erorile de analiză provocate de diferența de compoziție a probelor care se studiază. În afară de aceasta, sodiul stabilizează temperatura arcului. Rolul prafului de grafit este de a împiedica formarea unei picături și de a reduce pătrunderea fracționată a substanței care se analizează în norul gazos.

Dacă nu există o probă inițială cu compoziție cantitativă precis determinată, se prepară o bază pură de probă. Ea se alcătuiește prin amestecarea, în proporțiile necesare, a compușilor chimici puri necesari (oxizi, sulfuri, sulfați, carbonați etc.). În partea de bază pregătită se adaugă compușii chimici ai elementelor care urmează să fie determinate. Se recomandă ca mai întîi să se execute etalonul cu limită superioară a concentrațiilor pe care trebuie să le conțină proba. Apoi, diluînd o anumită cantitate din acest etalon cu pulbere de bază, se obțin celelalte etaloane.

Înainte de a se amesteca, pulberea de bază și compușii care urmează să se introducă în probă trebuie să fie mojarați cu atenție într-un mojar de agat și cernuți printr-o sită (cu 150—200 ochiuri pe cm^2). După ce s-au alcătuit etaloanele, pulberea se amestecă cu atenție, prin scuturare îndelungată. Această operație poate fi grăbită considerabil, folosind un malaxor special [60]. Acest malaxor constă dintr-o măsuță, pe care se fixează solid paharele cu pulbere, acoperite. Măsuța este pusă în mișcare alternativă de translație de un motor electric. Datorită scuturărilor dese și energice, se obține un amestec omogen de pulbere. în cîteva minute.

Etaloanele pentru analiza soluțiilor se confecționează prin dizolvarea sărurilor sau a metalelor pure. Trebuie să se aleagă săruri care nu formează oxizi, cînd sînt dizolvate împreună. Cînd etalonul este diluat foarte mult, prezența impurităților în reactivii chimic puri nu are mare importanță. Trebuie să se țină seamă de ele numai cînd se determină concentrații slabe (10^{-2} — 10^{-5}%).

Pentru fiecare element care urmează să fie determinat se prepară în prealabil soluții inițiale. În acest scop se

Scanned with OKEN Scanner

cîntărește cu balanța analitică cantitatea necesară de săruri sau de metale și se dizolvă în 200—400 ml solvent. Este de dorit să se folosească volume și mai mari de lichid. În modul acesta se poate reduce eroarea făcută cu prilejul dozării soluțiilor.

Metalele se dizolvă bine în apă regală. Pentru a se grăbi dizolvarea trebuie să se recurgă la fierberea soluției Cînd se prepară etaloane din săruri, acestea trebuie să fie dizolvate într-o soluție apoasă de 30—50% acizi, care se folosesc pentru dizolvarea probelor ce urmează să fie analizate.

Concentrația elementelor care se determină în soluțiile inițiale trebuie să fie de 3—5 ori mai mare decît în etaloanele propuse. Analiza chimică a soluțiilor inițiale, dacă s-au folosit săruri cu o cantitate mare de impurități, se face cu un număr necunoscut de molecule de apă intrînd în compoziția formulei lor chimice. Cînd compoziția sării este cunoscută cu certitudine și se poate lua în considerație suma impurităților din cantitatea folosită, nu mai este nevoie să se controleze chimic soluțiile inițiale. Concentrația soluțiilor inițiale obținute prin dizolvarea pilit rii de metale pure se determină pe baza cantității de material folosit.

Probele pentru analiză se pregătesc cu aceeași grijă ca și etaloanele. Proba sub formă de pulbere se mărunțește, se trece prin sită, iar cantitatea necesară se amestecă împreună cu standardul intern. Probele umede se usucă în prealabil într-o etuvă, la temperatura de 100—120°C. Pentru dizolvarea probei se folosește același solvent ca și pentru etaloane, cu același standard intern și aceeași substanță „tampon".

4. Metoda adaosurilor

Metoda adaosurilor permite să se stabilească conținutul de impurități în proba care se studiază, fără a se recurge la analiza chimică în cursul pregătirii etaloanelor. Această metodă se folosește, de cele mai multe ori, la determinarea concentrațiilor foarte slabe de elemente (10^{-3}—10^{-6}%). În astfel de cazuri, analiza chimică dă o eroare mare și nu poate fi utilizată pentru cercetarea compoziției substanțelor folosite la confecționarea etaloanetor,

Scanned with OKEN Scanner

Cînd se lucrează prin metoda adaosurilor, etaloanele se execută pe baza probei care se studiază. Se procedează în modul următor: se iau 3—4 porțiuni identice din proba care urmează să fie studiată și se introduc în ele diferite adaosuri din elementele care se determină. Primul adaos trebuie să fie egal, ca ordine de mărime, cu conținutul de impuritate în proba care se studiază. Adaosurile în fiecare porțiune următoare trebuie să fie de 2—3 ori mai mari decît în cea precedentă. Se admite că ele sînt egale cu C_1, C_2, C_3. Dacă este nevoie, se introduce standardul intern în proba inițială și în probele cu adaosuri. Apoi se fotografiază aceste probe în condiții identice. Din spectrogramele obținute se găsește intensitatea relativă a perechii analitice de linii. Aceasta este legată de concentrațiile C în probe prin următoarea relație:

$$\frac{I}{I_0} = AC^b.$$

Coeficientul $b \leqslant 1$. El determină autoabsorbția liniilor în norul descărcării. În cazul cînd concentrația impurității este slabă, absorbția liniilor sale este redusă, adică se poate lua $b = 1$[3]. Intensitatea relativă va fi direct proporțională cu conținutul de element în probă:

$$\frac{I}{I_0} = AC.$$

Această relație se exprimă, în reprezentare grafică, printr-o linie dreaptă. Pe axa absciselor se notează mărimea adaosurilor, iar pe axa ordonatelor, intensitatea corespunzătoare a perechii analitice.

5. Analiza spectrografică semicantitativă

Analiza spectrografică semicantitativă se folosește pentru evaluarea cantităților de elemente pe care le conțin substanțele cu compoziție chimică complicată. Eroarea relativă a acestei metode este de 15—40%.

Printre calitățile analizei semicantitative se numără rapiditatea ei și simplitatea tehnicii de lucru. Spre deosebire de determinările cantitative grosiere efectuate la stiloscop, analiza spectrografică semicantitativă permite să se

Scanned with OKEN Scanner

facă evaluarea concentrațiilor unui mare număr de elemente existente în probă numai pe baza unei spectrograme. În condiții industriale, ea poate fi folosită în stadiul inițial al elaborării metodelor de analiză cantitativă a zgurilor, sticlelor, solurilor, a uleiurilor de ungere, a materialelor de construcții, a diferitelor deșeuri industriale și așa mai departe. Pentru analizarea unora dintre aceste materiale, ea poate fi metoda de bază de control a compoziției chimice a lor.

Analiza spectrografică semicantitativă se folosește pe scara cea mai largă în explorarea geologică, pentru studierea distribuției elementelor în scoarța pămîntului. Adeseori este suficient, în acest scop, să se sorteze probele care diferă între ele printr-un conținut de 3—4 ori mai mare al elementelor căutate: 0,001%; 0,003%, 0,01%; 0,03%; 0,1% și așa mai departe.

Există mai multe metode de analiză semicantitativă. Toate se bazează pe compararea spectrelor probelor cu spectrele probelor etalon fotografiate pe aceeași placă fotografică sau pe plăci diferite. Cantitatea de probă, condițiile de volatilizare a ei și de excitare trebuie să fie menținute invariabile.

Analiza semicantitativă se face, de cele mai multe ori, pe baza înnegririi liniilor spectrale. Etaloanele pentru analiză se prepară fără a se introduce standard intern.

Privind spectrele etaloanelor și ale probelor fotografiate alături la spectroproiector, se pot compara înnegririle liniilor elementelor căutate. Egalitatea intensităților liniei unei impurități în spectrele unuia dintre etaloane și în spectrul probei este un indiciu că acea impuritate se găsește în ele în proporție identică. Dacă înnegririle nu sînt exact egale, se face evaluarea aproximativă între două etaloane, la unul dintre ele linia impurității este mai intensă, iar la celălalt, mai slabă decît înnegrirea din spectrul probei.

Numărul de linii ale unui element în spectru depinde de concentrația lui în probă. De aci rezultă posibilitatea de a stabili dinainte, pe baza spectrelor etaloanelor, care anume linii ale elementului respectiv se manifestă la anumită concentrație. Apoi, după aceste indicii se evaluează conținutul în probele care se cercetează.

Cea mai rațională este metoda de fotografiere a spectrelor probelor și etaloanelor printr-un atenuator cu trepte,

Scanned with OKEN Scanner

propusă de Kler [67]. Spectrele pot fi examinate în modul cel mai comod la un spectroproiector.

Pentru fiecare element se caută liniile sensibile, fără suprapuneri de alte linii. Cînd concentrația elementului este mai mare, liniile lui apar într-un număr mai mare de trepte.

Pe baza spectrelor probelor etalon se pot întocmi fișe-nomograme, pe care se reprezintă lungimea liniei analitice a elementului respectiv la diferite concentrații ale sale în etaloane. Ulterior, prin compararea acestor nomograme cu lungimea liniilor din spectrele probelor, se determină concentrația în ele a elementelor căutate.

În loc de nomograme se pot utiliza curbe de etalonare. Pentru construirea acestora, pe axa orizontală se scrie logaritmul concentrației elementului în etalon, iar pe axa ordonatelor, numărul care indică în cîte trepte apare linia analitică a elementului respectiv.

6. Analiza spectrografică cantitativă a zgurilor

Metodele de analiză a zgurilor se pot clasifica după modul de introducere a probei în sursa de excitare. Se folosește procedeul de introducere a probei fin măcinate, pregătirea brichetelor și transformarea zgurii în soluție. În primele două cazuri, influența compoziției probei asupra rezultatelor analizei este foarte pronunțată. Aceasta se datorește, în primul rînd, sublimării fracționate a componentelor probei și faptului că combinațiile chimice ale elementelor care intră în compoziția sa sînt diferite. Volatilitatea și soliditatea moleculelor acestor combinații nu sînt identice. De aceea și viteza pătrunderii lor în norul gazos al sursei va fi diferită, iar legătura dintre intensitatea liniilor și concentrația elementului în probă va fi denaturată.

O oarecare eroare la analiza zgurii sub formă de pulbere poate proveni și din cauza amestecării insuficiente a probei. Influența cauzelor menționate asupra rezultatelor analizei se poate reduce în mare măsură, dacă se transformă zgura în soluție. Precizia analizei zgurilor din soluții este mai mare, dar timpul necesar pentru analiză se mărește puțin. Acest din urmă considerent justifică, în

Scanned with OKEN Scanner

unele cazuri, executarea analizei zgurilor sub formă de pulbere.

Pentru analiza zgurilor cu crom și vanadiu se folosește metoda cu electrod mobil [69, 70]. Conform acestei metode, se aplică pe o placă metalică 0,3—0,5 g pulbere măcinată foarte fin, sub formă de fîșie lată de 10—12 mm și lungă de 80—90 mm. Placa cu proba se deplasează, în timpul expunerii, cu viteza de 1 mm/s. Electrodul superior, confecționat din același material ca placa (cupru sau nichel), se ascute în formă de trunchi de con, cu suprafața de lucru cu diametrul de 3—3,5 mm. Lungimea intervalului analitic este de 2—3 mm. Spectrele se excită în arc de curent alternativ ($I = 11—12$ A) și se fotografiază. Lățimea fantei spectrografului este de 0,01 mm. Se pot folosi plăci diapozitive. Timpul de expunere este de 1,5—2 min. În acest timp arde 70—80% din proba folosită.

Intensitatea liniilor se măsoară prin fotometrare vizuală. Ca linii de comparație se aleg liniile materialului electrodului. Diagrama se construiește în coordonatele $\lg \frac{I_2}{I_0}$, $\lg C$.

Cînd se analizează zguri cu procent mare de crom și vanadiu, electrodul permanent și placa electrodului inferior mobil se confecționează din nichel. Condițiile de excitare și de fotografiere a spectrelor sînt aceleași ca mai sus. În zgurile cu procent mare de crom se determină componentele Cr_2O_3, FeO_{tot}, SiO_2, CaO, MgO și Al_2O_3. Pentru fotometrarea vizuală s-au ales următoarele perechi de linii: Cr 3 125,0 — Ni 3 114,1 Å; Fe 3 047,6 — Ni 3 045,0 Å; Si 2 881.6 — Ni 2 821,3 Å; Ca 3 179,4 — Ni 3 145,7 Å; Mg 2 783,0 — Ni 2 805,1 Å; Al 3 082,2 — Ni 3 080,8 Å.

În cazul analizei zgurilor cu vanadiu, fierul se determină cu ajutorul perechii de linii Fe 3 083,7—Ni 3 099,1 Å, iar vanadiul, cu perechea V 3 110,7 — Ni 3 114,1 Å. Calciul siliciul, aluminiul și magneziul se determină cu perechile analitice date pentru analiza zgurilor cu procent ridicat de crom.

Pentru metoda cu electrod mobil și cu arc de curent alternativ este caracteristică pătrunderea puternică selectivă a diferitelor componente. Această metodă poate fi aplicată numai în cazurile în care compoziția probelor este identică. Pentru analiza fiecărui fel de zgură sînt necesare

unele cazuri, executarea analizei zgurilor sub formă de pulbere.

Pentru analiza zgurilor cu crom și vanadiu se folosește metoda cu electrod mobil [69, 70]. Conform acestei metode, se aplică pe o placă metalică 0,3—0,5 g pulbere măcinată foarte fin, sub formă de fîșie lată de 10—12 mm și lungă de 80—90 mm. Placa cu proba se deplasează, în timpul expunerii, cu viteza de 1 mm/s. Electrodul superior, confecționat din același material ca placa (cupru sau nichel), se ascute în formă de trunchi de con, cu suprafața de lucru cu diametrul de 3—3,5 mm. Lungimea intervalului analitic este de 2—3 mm. Spectrele se excită în arc de curent alternativ ($I = 11—12$ A) și se fotografiază. Lățimea fantei spectrografului este de 0,01 mm. Se pot folosi plăci diapozitive. Timpul de expunere este de 1,5 — —2 min. În acest timp arde 70—80% din proba folosită.

Intensitatea liniilor se măsoară prin fotometrare vizuală. Ca linii de comparație se aleg liniile materialului electrodului. Diagrama se construiește în coordonatele $\lg \frac{I_x}{I_0}$, $\lg C$.

Cînd se analizează zguri cu procent mare de crom și vanadiu, electrodul permanent și placa electrodului inferior mobil se confecționează din nichel. Condițiile de excitare și de fotografiere a spectrelor sînt aceleași ca mai sus. În zgurile cu procent mare de crom se determină componentele Cr_2O_3, FeO_{tot}, SiO_2, CaO, MgO și Al_2O_3. Pentru fotometrarea vizuală s-au ales următoarele perechi de linii: Cr 3 125,0 — Ni 3 114,1 Å; Fe 3 047,6 — Ni 3 045,0 Å; Si 2 881.6 — Ni 2 821,3 Å; Ca 3 179,4 — Ni 3 145,7 Å; Mg 2 783,0 — Ni 2 805,1 Å; Al 3 082,2 — Ni 3 080,8 Å.

În cazul analizei zgurilor cu vanadiu, fierul se determină cu ajutorul perechii de linii Fe 3 083,7—Ni 3 099,1 Å, iar vanadiul, cu perechea V 3 110,7 — Ni 3 114,1 Å. Calciul siliciul, aluminiul și magneziul se determină cu perechile analitice date pentru analiza zgurilor cu procent ridicat de crom.

Pentru metoda cu electrod mobil și cu arc de curent alternativ este caracteristică pătrunderea puternică selectivă a diferitelor componente. Această metodă poate fi aplicată numai în cazurile în care compoziția probelor este identică. Pentru analiza fiecărui fel de zgură sînt necesare

etaloane separate, corespunzătoare compoziției probelor [72].

Analiza zgurilor de furnal și a aglomeratelor se face, de cele mai multe ori, pe probe sub formă de brichete sau de soluții [73—78]. De obicei se folosesc brichete cu următoarea compoziție: 0,1 g zgură, 2 g pulbere de grafit spectral pur. Ca element de comparație se introduce în amestecul care se brichetează o cantitate de 0,1—0,3 g crom sau molibden (titan). Pulberile au o finețe corespunzătoare sitei cu 200 ochiuri/cm². Amestecul omogenizat cu grijă se presează sub formă de tabletă, cu diametrul de 12 mm, la presiunea de 3 000 kgf/cm².

Condițiile optime de excitare a spectrului sînt următoarele: tensiunea în circuitul primar 220 V; capacitatea circuitului de descărcare 0,01 μF; inducția proprie 0,05—0,15 mH; intensitatea curentului 1,4—1,6 A (o descărcare la fiecare semiperioadă a curentului). Electrodul permanent este o vergea de cărbune cu diametrul de 6 mm, ascuțită în formă de trunchi de con. Lățimea fantei spectrografului este de 0,015 mm. Perechile analitice de linii care sînt utilizate sînt date în tabela 36.

Tabela 36

Intervalul concentrațiilor care se determină și perechile analitice de linii pentru analiza zgurilor cu procent redus de crom

Compusul care se determină	Intervalul de concentrații %	Lungimile de undă ale perechilor analitice de linii Å
CaO	30,0—50,0	Ca 3 158,9—Cu 3 142,4
Cr_2O_3	1,0—10,0	Cr 2 865,1—Cu 2 882,9
FeO_{tot}	2,0—15,0	Fe 3 075,7—Cu 3 073,8
SiO_2	6,0—25,0	Si 2 881,6—Cu 2 824,4
Al_2O_3	3,0—20,0	Al 3 082,2—Cu 3 073,8
MgO	5,0—13,0	Mg 2 802,1—Cu 2 824,4
MnO	2,0—10,0	Mn 2 933,1—Cu 2 882,9

Eroarea relativă medie aritmetică este de 2—5%.

În condițiile descrise mai sus nu se observă nici o influență a „terților" elemente. Acest lucru se poate explica, în primul rînd, prin diluarea puternică a probei cu

Scanned with OKEN Scanner

pulbere de grafit, iar în al doilea rînd, prin selectivitatea mai mică a pătrunderii substanței în norul gazos al scînteii, în comparație cu arcul de curent alternativ.

Cînd se face analiza probelor din soluții [78], se amestecă o cantitate de praf de zgură de 0,25—0,3 g cu fondantul (două părți de sodă și trei părți de borax) în raportul 1 : 5. Amestecul obținut se pune într-un creuzet de platină și se concreționează într-un cuptor cu mufă la temperatura de 900—1 000°C. Creuzetul răcit, împreună cu amestecul topit, se introduce într-un pahar cu 75 ml acid clorhidric fierbinte, diluat în raportul 1 : 3. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceasornic și se fierbe conținutul timp de 2 min, pînă cînd proba se dizolvă complet. Soluția obținută se completează pînă la volumul de 250 ml, diluîndu-se cu apă distilată.

Ca standard intern se recomandă să se folosească soluții de crom sau de molibden. Soluția apoasă de crom (cu concentrația de 0,75%) se prepară prin dizolvarea bicromatului de potasiu; cea de molibden se prepară prin dizolvarea molibdatului de amoniu în apă distilată. Concentrația molibdenului în soluție trebuie să fie de 3,5%.

Înainte de analiză se amestecă zgura cu soluție de crom în proporția de 2 : 1 sau cu o soluție de molibdat de amoniu în proporție de 70 : 1.

Tabela 37

Intervalul concentrațiilor care se determină și perechile analitice de linii pentru analiza zgurilor din brichete și soluții

Compusul care se determină	Limitele concentrațiilor %	Liniile elementului care se detemină Å	Lungimile de undă ale liniilor de comparație, Å		
			ale cromului	ale molibdenului	ale titanului
CaO	17—58	Ca 3 158,9	3 147,2	3 152,8	3 194,8
SiO_2	6—25	Si 2 516,1	2 571,7	—	—
		Si 2 881,6	—	2 872,9	2 965,1
Al_2O_3	2—13	Al 3 092,7	3 053,9	3 077,7	3 101,5
MgO	2—12	Mg 2 790 8	2 789,4	2 779,2	—
		Mg 2 852,1	—	2 863,8	2 948,3
MnO	2—25	Mn 2 939 3	2 941,9	—	2 938,7
		Mn 2 933 1	—	2 934,3	—
FeO_{tot}	6—30	Fe 2 755,7	2 756,3	—	2 764,8

Scanned with OKEN Scanner

Soluția se introduce în intervalul de descărcare cu ajutorul unui fulgurator sau al unui disc care se învîrtește încet. În primul caz, ca electrod inferior servește o vergea de cărbune ($d = 6$ mm și $h = 10$ mm), calcinată în prealabil la 900°C, timp de 3 min. Electrodul se fixează în suportul fulguratorului și iese cu 1 mm deasupra nivelului soluției. Regimul generatorului de scîntei este similar cu regimul care se utilizează la analiza brichetelor.

Perechile analitice de linii care se utilizează sînt date în tabela 37.

Eroarea determinărilor individuale ale CaO și SiO_2 este de 2—3%, iar ale Al_2O_3, MgO și MnO, de 3—5%.

Scanned with OKEN Scanner

CAPITOLUL VI

Metode spectrochimice de analiză

Metodele analizei spectrale se aplică, așa cum s-a arătat mai înainte, în strînsă legătură cu metodele analizei chimice.

În unele cazuri, însă, analiza spectrală se execută și fără să se recurgă la partea pur chimică.

În multe cazuri, însă, mai ales la determinarea impurităților din metale și din aliaje, analiza chimică precede analiza spectrală, pentru prepararea etaloanelor sau chiar a probelor de analizat în forma și în condițiile impuse de analiza spectrală.

Această parte a analizei spectrale sau, mai bine-zis, aceste metode indisolubil legate una de cealaltă, alcătuiesc partea de analiză spectrochimică. Analiza spectrochimică are o largă aplicabilitate în laboratoarele uzinale și se încadrează, ca mod de lucru final, în capitolul analizei spectrale a pulberilor și soluțiilor.

Analiza plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului

Concentrarea chimică a plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului se efectuează prin precipitare cu hidrogen sulfurat.

Practica și studiul solubilității cîtorva sulfuri confirmă în mod pregnant justețea aplicării metodei precipitării cu hidrogen sulfurat a plumbului, bismutului, antimoniului, staniului, cadmiului și cuprului.

Scanned with OKEN Scanner

În metodele spectrochimice de determinare a impurităților, pentru precipitarea cantitativă a lor ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-4}$%) cu hidrogen sulfurat trebuie să se introducă în soluție un colector. Ca și în alte metode, se poate folosi drept colector cuprul. Deși produsul solubilității sulfurii de cupru este puțin mai mare decît produsul solubilității sulfurilor de argint și de mercur, este comod să se folosească cuprul și pentru că, la analiza spectrală a concentratelor obținute, colectorul cupru este standard intern.

Majoritatea aliajelor pe bază de nichel și de fier conțin cupru. La analiza spectrală este indicat ca, pe cît se poate, conținutul lor în concentrat să fie aproximativ identic.

S-a stabilit conținutul maxim admisibil de cupru al aliajului care are influență asupra rezultatelor analizei spectrale a concentratelor. Această limită este de 0,2—0,4% Cu în aliaj. Dacă aliajul conține mai mult cupru, trebuie să se micșoreze în mod corespunzător cantitatea de cupru care se introduce în soluție.

Concentrarea impurităților prin precipitarea lor cu hidrogen sulfurat este aplicabilă nu numai la faza finală a analizei spectrale, ci și la metoda polarografică, colorimetrică și la alte metode de analiză.

Folosirea hidrogenului sulfurat prezintă însă și o serie de dezavantaje importante, din cauza toxicității lui și a necesității de a se efectua lucrarea într-o încăpere specială, precum și din cauza aparaturii voluminoase întrebuințate și a duratei efectuării analizei.

Concentratele sulfurilor de staniu, bismut, plumb, antimoniu și cadmiu, impurificate cu adaosuri de nichel, fier, aluminiu, titan, molibden, wolfram și alte elemente, după calcinare și dizolvare în acizi au fost supuse la analiză în privința adaosurilor menționate.

Rezultatele analizei arată că concentratele sînt impurificate în special cu nichel, molibden și siliciu. În cantități neînsemnate există titan, aluminiu, fier și wolfram. Trebuie arătat, de asemenea, că conținutul de element impurificator în concentrate nu este constant, ci variază în limite destul de largi chiar la aceeași marcă de aliaj.

Prezența în concentrate a impurităților complică însă efectuarea fazei finale a analizei spectrale. Spectrul bogat, cu linii numeroase, al concentratelor, acoperă liniile ele-

Scanned with OKEN Scanner

mentelor care se determină și face imposibilă determinarea lor chiar la instrumente cu dispersie mare.

Altă complicație, în cazul cînd se lucrează cu concentrate impurificate, este compoziția chimică diferită a concentratelor, datorită particularităților compoziției chimice a aliajelor, ceea ce are ca rezultat o sensibilitate diferită a determinărilor spectrale ale impurităților.

Pentru faza finală a analizei spectrale s-a ales metoda distilării fracționate a impurităților, care permite să se obțină, cu precizia necesară, rezultate asupra conținutului de impurități care se determină din concentratele impurificate.

Determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului, (0,0001—0,01%) în metalele pure și în aliaje

Descrierea metodei

Impuritățile se separă cu hidrogen sulfurat, folosind drept colector cuprul care este în același timp și standard intern în faza finală a analizei spectrale.

Precipitarea impurităților cu hidrogen sulfurat se face atît dintr-o soluție slab clorhidrică (la analiza cromului, molibdenului și a fierului) cît și din soluție slab sulfurică (la analiza aliajelor pe bază de crom, nichel și fier).

Înainte de precipitarea impurităților din soluțiile de molibden se anihilează influența dăunătoare a acestuia prin faptul că aceste impurități se separă de el în prealabil prin precipitarea cu amoniac, împreună cu fierul folosit drept colector. Influența dăunătoare a borului se suprimă prin distilarea prealabilă a lui sub formă de eter borometilic.

Niobiul, titanul și wolframul se leagă în combinații complexe rezistente, ușor solubile, cu acidul tartic sau citric. Concentratele sulfurice de impurități și de cupru se transformă în oxizi și se calcinează la 500—550°C. Dacă concentratele sînt separate din soluții de oțeluri și aliaje care conțin bor, concentratele se transformă în oxizi prin calcinare la 400—450°C. În ambele cazuri, determinarea se termină prin metoda spectrală, prin volatilizarea fracționată a impurităților și excitarea spectrului în arcul electric.

Scanned with OKEN Scanner

1. Acid clorhidric rectificat.
2. Acid azotic rectificat.
3. Acid sulfuric, greutate specifică 1,84.
4. Amoniac, soluție apoasă.
5. Acid citric sau tartic, soluție 50%.
6. Sulfat de cupru, soluție 1% : se dizolvă 1 g cupru spectral pur într-o cantitate minimă de acid azotic concentrat ; după dizolvare se adaugă 3—5 ml acid sulfuric concentrat și se fierbe soluția pînă ce se evaporă ; se dizolvă sărurile rămase în 50 ml apă, se toarnă soluția într-un balon cotat cu capacitatea de 100 ml, se completează cu apă pînă la semn și se amestecă ; 1 ml soluție conține 0,01 g cupru.
7. Soluții standard de săruri de bismut, cadmiu, antimoniu, plumb și staniu preparate din metale spectral pure, prin dizolvare în acizi.

Soluția A. Se pune 0,1 g plumb metalic spectral pur într-un pahar cu capacitatea de 50—100 ml și se dizolvă într-o cantitate minimă de acid azotic diluat (1 : 1). În timpul dizolvării plumbului nu trebuie să se fiarbă puternic soluția, deoarece se pot separa cristale de azotat de plumb. Soluția din pahar se diluează cu acid clorhidric concentrat pînă la 30—40 ml.

Exact în același mod se procedează cu doze de cîte 0,1 g bismut și cadmiu spectral pure.

Se dizolvă 0,1 g plumb metalic spectral pur, într-un pahar cu capacitatea de 50—100 ml, în 10—15 ml acid clorhidric concentrat (dacă o parte din acid s-a evaporat, se completează pînă la volumul inițial).

Se dizolvă 0,1 g antimoniu spectral pur în 15—20 ml apă regală. Se fierbe soluția pînă se îndepărtează oxizii de azot și se diluează cu acid clorhidric concentrat pînă la 30—40 ml.

Soluțiile de plumb, bismut, cadmiu, staniu și antimoniu astfel obținute se toarnă într-un balon cotat cu capacitatea de 1 l, se răcesc, se completează cu acid azotic concentrat pînă la semn și se amestecă; 1 ml soluție A va conține cîte 0,0001 plumb, antimoniu, bismut, staniu și cadmiu.

Soluția B. Se transferă cu pipeta 100 ml soluția A într-un balon cu capacitatea de 1 l, se completează pînă la semn cu acid clorhidric concentrat și se amestecă ;

Scanned with OKEN Scanner

1 ml soluție B va conține cîte 0,00001 g plumb, antimoniu, bismut, staniu și cadmiu.

8. Azotat de fier, $Fe(NO_3)_3 . 9 H_2O$, soluție 1%.
9. Indicator universal (hîrtie).

Pregătirea electrozilor

Ambii electrozi se confecționează la strung din vergele de cărbune spectral pur. Se folosesc ca electrozi vergele de cărbune, pentru că ele nu conțin impurități de elemente care urmează să fie determinate. Electrozii trebuie să fie păstrați într-un exsicator.

Pregătirea etaloanelor

Ca material inițial pentru pregătirea etaloanelor spectrale servesc în special metalele: crom, molibden și fier spectral pure sau cele mai pure mărci de aliaje. Pentru prepararea etaloanelor se iau cîte șase porțiuni din fiecare material menționat și se trec prin toate stadiile analizei chimice.

La primele cinci porțiuni se adaugă o soluție standard de săruri ale metalelor respective, în cantități corespunzătoare la 0,0001; 0,0005; 0,001; 0,005 și 0,01% din fiecare metal, luîndu-se o porțiune de probă egală cu 1 g. A șasea porțiune servește ca probă de control (probă oarbă). Rezultatul experienței de control se folosește pentru a introduce în rezultatele analizei corecțiile impuse de impurificarea materialelor inițiale cu impuritățile care se determină.

Determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în cromul metalic

Prepararea etaloanelor

Varianta 1. Se iau șase porțiuni de cîte 3 g crom metalic spectral pur, în pahare de cuarț cu capacitatea pînă la 500 ml, și se toarnă peste ele 0,3; 1,5; 3,0; 15,0 și 30,0 ml soluție B standard (în primele trei pahare se adaugă soluție standard dintr-o microbiuretă). Al șaselea pahar servește la efectuarea experienței de control.

În fiecare pahar se adaugă cîte 30—40 ml acid azotic concentrat și se dizolvă prin încălzire. Dacă această cantitate de acid este insuficientă, se mai adaugă cîte încă 10—15 ml.

Scanned with OKEN Scanner

Soluțiile se evaporă pînă capătă consistență siropoasă; se toarnă peste ele cîte 80—100 ml apă fierbinte și se încălzește conținutul paharului pînă ce sărurile se dizolvă complet. După aceea se mai toarnă cîte 20 ml soluție de 50% acid citric, cîte 5 ml acid clorhidric concentrat și, dintr-o biuretă, cîte 3 ml soluție de 1% sulfat de cupru. Aciditatea mediului se stabilește la $pH = 2 \div 3$, prin adăugarea de soluție de amoniac, și se măsoară cu un indicator universal. Se diluează soluțiile la 250—300 ml, se încălzesc la 80° și se trece prin ele, timp de 30 min, un curent de hidrogen sulfurat, cu viteza de 80—100 de bule pe minut.

Se lasă precipitatele să se depună timp de 2 ore și se filtrează în filtre cu diametrul de 11 cm (bandă albastră). Se spală precipitatele de 6—7 ori cu apă de hidrogen sulfurat. Se pun sulfurile în creuzete de porțelan, se usucă cu grijă, se transformă în cenușă și se calcinează la 550—600°C. Precipitatele calcinate, amestecate cu cărbune, sînt etaloane pentru determinarea spectrală a impurităților în cromul metalic.

Varianta 2. Pentru prepararea etaloanelor se poate folosi o marcă oarecare de crom, dacă prin metoda de preparare a etaloanelor descrisă în prima variantă se face mai întîi separarea cu hidrogen sulfurat a acelor impurități pe care le conține proba de crom metalic folosit (care nu este spectral pur). După separarea precipitatului de sulfuri prin filtrare, se adaugă în filtrate aceleași cantități de soluție standard de impurități și o soluție de 1% sulfat de cupru (cum s-a arătat în varianta 1); analiza se termină ca în varianta 1.

Concentrarea chimică a impurităților din soluțiile de probe care se analizează

Se concentrează, conform variantei 1 de preparare a etaloanelor, impuritățile din soluțiile de crom metalic ale căror probe urmează să fie analizate. Diferența constă doar în faptul că nu se introduce soluția A sau B standard în soluțiile de probă.

Condițiile de efectuare a analizei spectrale

Se amestecă într-un mojar proba care se analizează sau etalonul, cu praf de cărbune în proporția de 1 : 1. Amestecul preparat în modul acesta se păstrează în cutii

Scanned with OKEN Scanner

închise într-un exsicator. Adăugarea prafului de cărbune contribuie la arderea mai liniștită a arcului, fără a se împrăștia proba, ceea ce mărește precizia analizei. Acest fenomen se poate explica, pe cît se pare, astfel : cărbunele fiind un reductor, transformă oxizii în metale, care se volatilizează mai ușor în flacăra arcului.

Pulberea de etalon sau de probă care urmează să fie analizată, introdusă în scobitura electrodului, se îndeasă cu un bastonaș de sticlă, al cărui diametru corespunde cu diametrul cilindrului electrodului. Nivelul pulberii în scobitura electrodului trebuie să fie cu 3 mm sub marginea electrodului, iar particulele de pulbere care s-au lipit de suprafața exterioară a electrodului și pe marginile lui se îndepărtează. Umplerea electrodului cu pulbere trebuie să se facă în condiții identice, deoarece de aceasta depinde precizia rezultatelor analizei.

Se utilizează un generator cu arc de curent alternativ; intensitatea curentului 12 A ; intervalul analitic 1,2 mm ; intervalul în eclatorul de înaltă frecvență 0,7 mm ; intensitatea curentului în circuitul de înaltă frecvență 0,2 A.

Electrodul pregătit cu pulbere și contraelectrodul se fixează în suporturile de electrozi ale stativului. Spectrele se fotografiază fără calcinare prealabilă, deoarece elementele care se analizează se volatilizează în special în primele secunde de ardere a arcului. Timpul de expunere este de 30 s. Se folosesc plăci fotografice spectrale cu sensibilitate mare. Analiza se face pe baza a două determinări paralele ; în acest scop, spectrele fiecărei probe se fotografiază de două ori.

Plăcile fotografice se developează într-un revelator cu următoarea compoziție, în grame :

Metol	2
Sulfat de sodiu (anhidru)	52
Hidrochinonă	3
Carbonat de sodiu anhidru	40
Bromură de potasiu	2
Apă	pînă la 1 l

Durata developării plăcii la temperatura camerei este de 2,5 min.

Fixatorul are următoarea compoziție :

Soluția I		*Soluția II*	
Sulfat de sodiu	50 g	Hiposulfit	250 g
Acid acetic, soluție de 30%	50 g	Apă	500 ml
Apă	500 ml		

Soluțiile I și II se amestecă înainte de întrebuințare, în proporția 1 : 1. Pentru determinarea impurităților se folosește metoda interpolării fotometrice, care permite să se utilezeze liniile spectrale avînd densități mici (domeniul subexpunerilor pe curba caracteristică a plăcii fotografice), fără nici un fel de calcule suplimentare.

Ca standard intern servește cuprul, care se introduce în soluție, în calitate de colector, în cantitate riguros determinată, cu prilejul concentrării chimice a probelor. Diagrama de etalonare se construiește pe baza rezultatelor fotometrării spectrelor etaloanelor, care se fotografiază în acest scop de cel puțin cinci ori.

Pentru analiză se folosesc următoarele perechi de linii spectrale :

Pb 2 614,18 — Cu 2 630,00 Å
Bi 3 067,72 — Cu 3 088,13 Å
Sb 2 598,06 — Cu 2 630,00 Å
Sn 2 429,50 — Cu 2 441,64 Å
Cd 2 288,02 — Cu 2 276,25 Å

Determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în fierul metalic

Prepararea etaloanelor

Se iau șase porțiuni de cîte 1 g fier metalic spectral pur, în pahare de cuarț cu capacitatea de cîte 500 ml și se toarnă în ele 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0 ml soluție B standard. În al șaselea pahar nu se adaugă soluția B la doza de fier. După ce s-a introdus soluția standard de impurități, se toarnă cîte 30 ml acid clorhidric concentrat și se încălzesc paharele pînă ce fierul se dizolvă complet. Se oxidează soluțiile cu acid azotic concentrat, care se toarnă picătură cu picătură, pînă ce soluția nu mai face spumă, și se fierbe pînă se îndepărtează oxizii de azot. Se evaporă soluțiile pînă cînd ajung în stare de pastă ; se diluează cu apă pînă la 350—400 ml și se încălzesc pe un reșou, pînă se dizolvă sărurile ; se răcește, se adaugă cîte 25 ml soluție de 50% acid tartric și soluție de amoniac pînă la pH = 2 — 3, conform indicatorului universal.

Se toarnă cîte 1 ml soluție de 1% sulfat de cupru ; se încălzesc soluțiile la 70—80°C și apoi se continuă analiza după metoda „Determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în cromul metalic".

Scanned with OKEN Scanner

Precipitatele calcinate, amestecate cu cărbune spectral pur, sînt etaloane pentru determinarea spectrală a impurităților din fierul metalic.

Concentrarea chimică a impurităților din soluțiile de probe care se analizează

Impuritățile se concentrează așa cum s-a descris în metoda „Determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în fierul metalic", în paragraful „Prepararea etaloanelor", excluzîndu-se numai operația de introducere a soluțiilor standard de impurități.

Condițiile de efectuare a analizei spectrale

Condițiile de efectuare a analizei spectrale sînt expuse în paragraful analog al metodei „Determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în cromul metalic", cu singura diferență că, după îndesarea probei în scobitura electrodului, pulberea trebuie să se găsească cu 6 mm mai jos decît marginea electrodului.

Analiza spectrală se poate face prin metoda cu trei etaloane și prin metoda interpolării fotometrice. Standardul intern și principiul de construire a diagramei de etalonare sînt aceleași ca acelea descrise în paragraful „Condițiile de efectuare a analizei spectrale" din metoda determinării plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în cromul metalic.

Perechile analitice de linii sînt:

Pb 2 833,07 — Cu 2 882,93 Å
Bi 3 067,72 — Cu 3 073,86 Å
Sb 2 877,90 — Cu 2 882,93 Å
Sn 2 429,50 — Cu 2 441,01 Å
Cd 2 565,81 — Cu 2 276,26 Å

Abaterile admisibile ale mediei aritmetice a două rezultate paralele de la conținutul real de plumb, bismut, antimoniu, staniu sau cadmiu al cromului, molibdenului sau fierului nu trebuie să depășească în procente (absolute):

Cînd conținutul de fiecare element în parte (Pb, Cd, Bi, Sn sau Sb), în procente este de	
0,0001—0,0005	±0,00007
0,0005—0,001	±0,0002
0,001 —0,0025	±0,0003
0,0025—0,005	±0,0006
0,005 —0,01	±0,001

Scanned with OKEN Scanner

Prepararea etaloanelor

Pentru dizolvare se iau porțiuni de aliaj de cîte 0,5 g, în pahare de cuarț, se toarnă peste ele cîte 30 ml apă și se mai toarnă, amestecîndu-se cu grijă, cîte 35 ml acid sulfuric concentrat. Dizolvarea se face pe un reșou încins. Se evaporă soluțiile în pahare, pînă ce apar vapori de acid sulfuric, se răcesc, apoi se diluează din nou cu o cantitate mică de apă și din nou se evaporă, pînă ce se degajă vapori de acid sulfuric. Se repetă această operație pînă cînd se dizolvă complet toată cantitatea de aliaj.

După dizolvarea completă și oxidarea fiecărei soluții cu 3—4 picături de acid azotic concentrat, se contopesc soluțiile două cîte două, în pahare cu capacitatea de 500 ml. Acum fiecare pahar conține cîte 1 g aliaj. Se toarnă în pahare cîte 25 ml soluție 50% acid citric și se mai toarnă, sub formă de porții mici, amestecînd mereu, cîte 120 ml soluție de amoniac, pînă ce încep să se precipite hidroxizii; hidroxizii precipitați se dizolvă cu o cantitate mică de acid, pînă ce în soluție se creează un *p*H=2—3. Analiza continuă conform paragrafului „Prepararea etaloanelor", al metodei de determinare a plumbului, bismutului, staniului și cadmiului în aliajele pe bază de crom conținînd bor, cu singura diferență că precipitatele de sulfuri obținute se calcinează la 500—550°C.

Concentrarea chimică a impurităților din soluțiile probelor care se analizează

Se dizolvă probe de aliaje crom-molibden și crom-molibden-fier și din aceste soluții se concentrează impuritățile prin metoda de preparare a etaloanelor pentru analiza acestor aliaje, dar fără a se adăuga impurități. Concentratele de impurități astfel obținute sub formă de oxizi se supun analizei spectrale. Determinarea spectrală se termină cum s-a descris în paragraful „Condițiile de efectuare a analizei spectrale" din „Metoda de determinare a plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în cromul metalic", cu diferența că, în loc de metoda interpolării fotometrice, analiza spectrală se face prin metoda obiectivă, folosindu-se un microfotometru. Pentru controlul

Scanned with OKEN Scanner

poziției diagramei se recomandă să se fotografieze etaloanele din timp în timp.

Standardul intern este cuprul, care se introduce drept colector în timpul concentrării chimice a impurităților. Pentru ca intensitatea spectrului cuprului să nu varieze din cauza conținutului său diferit în concentrate, se introduce soluția de cupru în cantitate riguros determinată cu prilejul concentrării impurităților.

Perechile analitice de linii sînt:

Pb 2 614,178—Cu 2 529,302 Å
Bi 2 898,8 —Cu 2 882,9 Å
Sn 2 429.495—Cu 2 529,302 Å
Cu 2 265,017—Cu 2 276,253 Å

Abaterile admisibile ale rezultatelor sînt aceleași ca la determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în crom.

Determinarea plumbului, bismutului, staniului și cadmiului în aliajele pe bază de nichel și de fier

Prepararea etaloanelor pentru determinarea impurităților în aliajele pe bază de nichel

Ca materiale pentru etaloanele spectrale servesc cele mai pure aliaje care urmează să fie analizate sau soluții sintetice care imită compoziția aliajelor.

Se iau șase probe de cîte 1 g aliaj, în pahare de cuarț cu capacitatea de 300 ml, și se toarnă peste ele cîte 40—50 ml apă regală. După ce probele s-au dizolvat complet, se evaporă soluțiile pînă ajung la un volum de 10—15 ml și se diluează cu aceeași cantitate de apă fierbinte.

Precipitatele de acid niobic, titanic și wolframic care s-au depus se filtrează prin filtre cu diametrul de 11 cm (bandă albă), colectîndu-se filtrele în pahare cu capacitatea de 400—500 ml. Se toarnă în filtrate cîte 10 ml soluție 50% acid tartric sau citric. Se spală precipitatele de pe filtre de 3—4 ori, cu acid clorhidric diluat (1 : 1), fierbinte, și se pun, împreună cu filtrele, în paharele în care s-a făcut dizolvarea probelor. Se toarnă în aceste pahare cîte 20 ml soluție de amoniac și se fierb soluțiile împreună cu precipitatele și cu filtrele, pînă ce se dizolvă precipitatele acidului wolframic. Se filtrează părțile de

Scanned with OKEN Scanner

precipitate, precum și bucățile de filtre care nu s-au dizolvat; se spală de 5—6 ori cu apă fierbinte și se contopesc filtratele amoniacale cu filtratele de bază. Filtrele și părțile de precipitate se pun în paharele în care s-a făcut dizolvarea probelor, urmată de fierberea precipitatelor cu soluție de amoniac. Se toarnă în pahare cîte 60 ml acid azotic concentrat și se distrug compușii organici ai filtratelor prin fierberea soluțiilor. Cînd soluțiile au devenit limpezi, se răcesc; se adaugă cîte 5 ml soluție 50% acid tartric sau citric și se contopesc cu filtratele de bază. În filtrate se adaugă soluție de amoniac, pînă cînd *p*H = 2—3 după indicatorul universal. Soluțiile se diluează cu apă pînă la 350—400 ml și se continuă analiza conform paragrafului „Prepararea etaloanelor" din metoda determinării plumbului, bismutului, staniului și cadmiului în aliajele pe bază de crom, cu diferența că precipitatele de sulfuri obținute se calculează la 500—550°C.

Concentrarea chimică a impurităților din soluțiile probelor care se analizează ale aliajelor pe bază de nichel

Impuritățile se concentrează prin metoda de preparare a etaloanelor descrisă mai înainte, excluzîndu-se numai operația de adăugare a soluțiilor standard de impurități în soluțiile probelor care se analizează.

Determinarea spectrală se face după metoda „Determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în cromul metalic", paragraful „Condițiile de efectuare a analizei spectrale". Analiza se termină prin metoda interpolării fotometrice sau prin metoda cu trei etaloane. Fotometrarea se face la microfotometru.

La analiza diferitelor aliaje pe bază de nichel se folosesc următoarele perechi analitice de linii:

Pb 2 833.069—Cu 2 824,369 Å	Sn 2 839,989—Cu 2 882,934 Å
Pb 2 614,178—Cu 2 882,934 Å	Cd 2 288,018—Cu 2 293,842 Å
Pb 2 614,178—Cu 2 630,004 Å	Cd 2 265,017—Cu 2 276,253 Å
Bi 3 067,716—Cu 3 063,415 Å	Pb 2 833,069—Cu 2 824,369 Å
Bi 3 067,716—Cu 3 088,132 Å	Sn 2 839,882—Cu 2 276,253 Å
Sn 2 839,989—Cu 2 824,369 Å	Bi 3 067,716—Cu 3 063,415 Å
Sn 2 839,989—Cu 2 824,369 Å	Bi 3 067,716—Cu 2 276,253 Å
Sn 2 839,989—Cu 2 882,934 Å	Zn 3 282,333—Cu 3 264,711 Å
Cd 2 288,018—Cu 2 276,253 Å	Pb 2 833,069—Cu 2 882,934 Å
Pb 2 833,069—Cu 2 276,253 Å	Sn 2 839,989—Cu 2 882,934 Å
Pb 2 833,069—Cu 2 882,934 Å	Pb 2 614,178—Cu 2 630,004 Å

Scanned with OKEN Scanner

Prepararea etaloanelor pentru determinarea impurităților în aliajele pe bază de fier

Se iau șase probe de cîte 1 g aliaj cît mai pur, în ce privește conținutul de impurități, în pahare de cuarț cu capacitatea pînă la 500 ml și se toarnă în ele 0,1, 0,5, 1,0, 5,0, 10,0 ml soluție standard B.

În paharul al șaselea nu se adaugă soluție B. După ce s-a introdus soluția de adaosuri, se toarnă cîte 30 ml acid clorhidric concentrat, cîte 10 ml acid azotic concentrat, cîte 15 ml soluție 50% acid tartric și se dizolvă prin încălzire.

După ce probele de aliaj s-au dizolvat complet, soluțiile se evaporă pînă ce ajung sub formă de pastă. Se toarnă cîte 20 ml acid clorhidric concentrat și se evaporă din nou. Se repetă evaporarea, în același mod, încă de două ori.

Se toarnă cîte 10 ml acid clorhidric concentrat, se încălzesc soluțiile din pahare pînă ce se dizolvă sărurile, se diluează cu apă la 350—400 ml și se adaugă soluție de amoniac pînă la *p*H = 2—3 după indicatorul universal. Analiza se continuă conform paragrafului „Prepararea etaloanelor" din metoda determinării plumbului, bismutului, staniului și cadmiului în aliajele pe bază de crom, cu diferența că precipitatele de sulfuri obținute se calcinează la 500—550°C.

Concentrarea chimică a impurităților din soluțiile probelor de aliaje pe bază de fier care se analizează

Impuritățile se concentrează așa cum s-a descris în paragraful „Prepararea etaloanelor", excluzîndu-se operația de introducere a soluțiilor standard de impurități.

Determinarea spectrală se face așa cum s-a descris în metoda „Determinarea plumbului, bismutului, staniului și cadmiului în cromul metalic", paragraful „Condițiile de efectuare a analizei spectrale".

Determinarea se termină prin metoda cu trei etaloane sau prin metoda interpolării fotometrice.

La determinarea impurităților în aliaje pe bază de fier se folosesc următoarele perechi analitice de linii :

Pb 2 833,069—Cu 2 882,934 Å	Pb 2 833,069—Cu 2 882,934 Å
Pb 2 614,178—Cu 2 630,004 Å	Pb 2 614,178—Cu 2 630,004 Å
Sn 2 429,495—Cu 2 441,637 Å	Sn 2 839,989—Cu 2 882,934 Å
Bi 3 067,716—Cu 3 068,906 Å	Cd 2 265,017—Cu 2 276,253 Å
Cd 2 265,017—Cu 2 276,253 Å	Bi 3 067,716—Cu 3 068,415 Å

Scanned with OKEN Scanner

Abaterile admisibile ale rezultatelor sînt aceleași ca la determinarea plumbului, bismutului, antimoniului, staniului și cadmiului în cromul metalic, arătate mai înainte.

Determinarea plumbului (0,0005—0,02%) și a antimoniului (0,0015—0,15%) în aliajele pe bază de nichel și de fier

Pentru determinarea plumbului și a antimoniului în aliajele pe bază de nichel și fier se recomandă mai multe metode. În una dintre aceste metode, analiza se face direct din proba metalică. Sensibilitatea metodei, cînd se determină plumbul și antimoniul este, respectiv, de 0,0005% și 0,0015%.

S-a observat că materialul electrodului permanent influențează asupra sensibilității determinării plumbului și antimoniului. De exemplu, cea mai mare sensibilitate a determinării plumbului se obține cînd se folosesc electrozi de aluminiu și de antimoniu cu cupru.

Linia analitică 2 598,06 Å a antimoniului este singura din domeniul utilizat care asigură sensibilitatea indicată a analizei. Alături de ea, însă, se găsește linia intensă 2 598,37 Å a fierului, care începe să mascheze linia antimoniului cînd cencentrația fierului în aliaje este mai mare decît 5—6%. Din această cauză, determinarea antimoniului în unele aliaje se poate face numai de la concentrația de 0,02% în sus.

Pentru determinarea plumbului și a antimoniului se folosește metoda interpolării fotometrice.

La determinarea plumbului și a antimoniului în aliaje s-au luat ca linii de comparație liniile cromului.

Metoda de față servește la determinarea cantitativă a plumbului și a antimoniului într-o serie de aliaje de nichel și fier direct din proba metalică.

Prepararea electrozilor

Pentru determinarea plumbului este recomandabil să se folosească un contraelectrod de aluminiu, deoarece în acest caz sensibilitatea analizei este mai mare decît dacă se folosește un electrod de cupru. Determinarea antimoniului,

Scanned with OKEN Scanner

însă, se face de preferință cu electrod de cupru, din aceleași motive. Electrozii de ambele tipuri se ascut în formă de trunchi de con cu diametrul suprafeței de lucru de 2,5 mm.

Prepararea etaloanelor

Probele special elaborate într-un cuptor de înaltă frecvență, precum și seria de probe industriale de aliaje care se încearcă, se analizează cu grijă prin metode chimice.

Condițiile de efectuare a analizei

Analiza se face la spectrograful cu piese optice de cuarț. Fanta spectografului se luminează cu ajutorul unui singur condensor, instalat în conformitate cu instrucțiunile.

Se folosește un arc de curent alternativ cu intensitatea de 6,5 A. Distanța dintre electrozi este de 1 mm; intervalul eclatorului de reglaj este de 0,7 mm. Intensitatea curentului în circuitul de înaltă frecvență este de 0,2 A.

Fotografierea spectrelor, prelucrarea plăcilor fotografice și metoda de analiză se fac în mod obișnuit. Diagramele de etalonare sînt date în fig. 52 și 53.

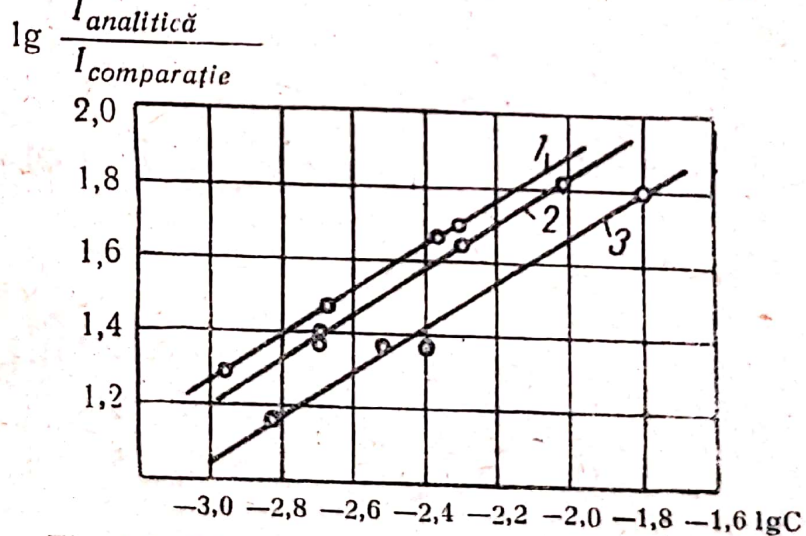


Fig. 52. Diagrama de etalonare pentru determinarea plumbului în aliajele de nichel și de fier: *1* — aliaj HN80; *2* — aliaj HN60; *3* — aliaj 25-20.

Perechile analitice de linii spectrale ale elementelor care se determină sînt următoarele:

Pb 2 833,07—Cr 2 840,02
2 833,07 Fe 2 831,56
Sb 2 598,06—Cu 2 603,57

Scanned with OKEN Scanner

Această metodă asigură o precizie a analizei, în medie, de $\pm$ 10—15% (rel.).

Observație. Din cauza suprapunerii liniei 2 598,37 Å a fierului peste linia analitică a antimoniului, determinarea acestuia în aliaje se poate face numai cînd concentrația este de 0,02% sau mai mare.

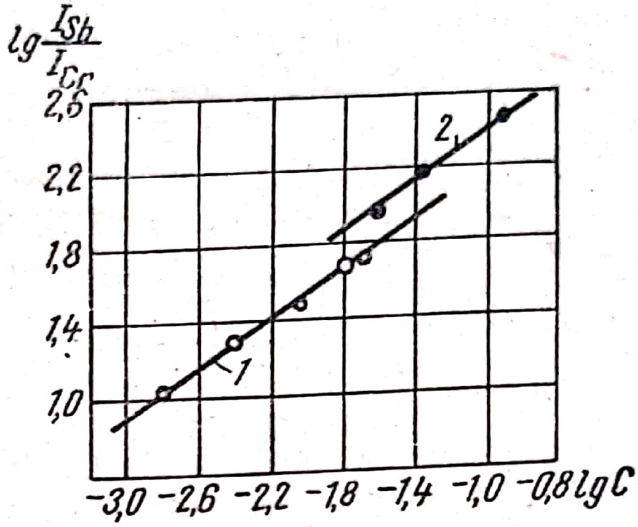


Fig. 53. Diagrama de etalonare pentru determinarea antimoniului în aliajele de nichel și de fier:
1 — aliaj HN80; *2* — aliaj J27.

Determinarea plumbului, staniului, antimoniului și arsenului în oxizii de crom

Pentru determinarea acestor elemente în oxizii de crom s-a folosit procedeul introducerii pulberii de probă în orificiul electrozilor de cărbune spectral pur. S-au încercat electrozi de diferite forme, inclusiv electrozi cu scobitură în formă de cilindru, cu diametrul de 2 mm și adîncimea de 3 mm, și electrozi cu scobitură în formă de emisferă, cu diametrul de 4,5 mm. S-a constatat că emisfera este cea mai bună formă de scobitură în electrod, care permite să se obțină rezultate suficient de precise. S-a mai stabilit că trebuie să se umple cu probă atît electrodul inferior cît și cel superior: aceasta face să crească sensibilitatea analizei și stabilizează într-o oarecare măsură arderea arcului. Durata arderii complete în condițiile de analiză adoptate este proporțională cu rădăcina pătrată a concentrației impurităților; viteza de volatilizare a cromului este constantă un timp îndelungat, ceea ce a permis să se utilizeze liniile cromului ca linii de comparație.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru mărirea sensibilității analizei s-au fotografiat spectrele a cinci perechi de electrozi în același punct al plăcii, expunîndu-se fiecare pereche timp de 15 s. Acest procedeu a permis să se mărească considerabil sensibilitatea analizei. Metoda recomandată este simplă și în același timp permite să se facă cu mare precizie determinarea unor concentrații relativ mici de impurități.

Metoda se folosește pentru determinarea plumbului, staniului (0,0002—0,03%), antimoniului (0,0004—0,03%) și arsenului (0,0005—0,03%). Se recomandă să se introducă pulberile de probă care se încearcă în scobitura electrozilor de cărbune spectral pur, prin îndesare.

Prepararea electrozilor

Ambii electrozi — cel inferior și cel superior — se fac din cărbune spectral pur cu diametrul de 6 mm. În capul fiecărui electrod se face cu burghiul o scobitură în formă de emisferă, cu diametrul de 4,5 mm.

Prepararea etaloanelor

Etaloanele se confecționează prin amestecarea oxidului de crom chimic pur cu oxizii chimic puri ai impurităților (PbO_2, SnO_2, Sb_2O_5, Na_3AsO_3). Oxizii chimic puri care intră în compoziția etaloanelor se mojarează cu grijă într-un mojar de agat. În acest scop se ia o probă din fiecare oxid, în conformitate cu compoziția etalonului nr. 1, și se amestecă totul în mojarul de agat. Etalonul nr. 2 se obține amestecînd 5 g din etalonul nr. 1 cu 20 g oxid de crom pur. Celelalte etaloane se confecționează tot prin metoda diluării succesive.

Prin experiențe făcute în mod special s-a confirmat identitatea volatilității impurităților introduse pe cale artificială cu a impurităților din probele industriale. Așadar, se poate să nu se controleze prin metode chimice compoziția etaloanelor recomandabile. Etaloanele preparate se păstrează în cutii închise, într-un exsicator.

Compoziția etaloanelor

Etalon nr. 1: 21,85g Cr_2O_3 + 0,58g PbO_2 + 0,63g SnO_2 + 0,66g Sb_2O_5 + 1,28g Na_3AsO_3

Etalon nr. 2: 20g Cr_2O_3 + 5g etalon nr. 1.

Scanned with OKEN Scanner

Pregătirea probelor pentru analiză

Proba care vine la analiză se amestecă cu grijă ; apoi se ia, prin împărțire în patru, o probă medie egală cu 3—5 g, care se mojarează într-un mojar de agat. Cu praful de probă obținut se umplu pînă la margini scobiturile a cinci perechi de electrozi superiori și inferiori. Dacă ambii electrozi sînt umpluți cu praf, se stabilizează arderea arcului și se mărește sensibilitatea analizei.

Condițiile de efectuare a analizei

Amestecurile etalon și probele care se încearcă se amestecă cu grijă într-un mojar de agat și se păstrează pînă în momentul întrebuințării în cutii închise, într-un exsicator.

Umplerea electrozilor cu pulberile etalon și cu pulberile de probă se face cu ajutorul unei spatule. Pulberea introdusă în scobitura electrodului se îndeasă cu un bastonaș de sticlă, al cărui diametru corespunde diametrului scobiturii electrodului.

Pentru executarea determinării se folosește un spectrograf cu sistem de iluminare a fantei (0,01 mm) cu o singură lentilă, instalat conform instrucțiunilor.

Se folosește un arc de curent alternativ cu intensitatea curentului de 12 A ; intensitatea curentului în circuitul primar al transformatorului este de 0,2 A ; distanța dintre electrozi este de 1 mm ; intervalul în eclator — 0,6 mm. Timpul de ardere a unei perechi de electrozi este de 15 s. Pentru mărirea sensibilității metodei trebuie să se fotografieze pe aceeași placă spectrul a cinci perechi de probe. Prin urmare, expunerea totală pentru obținerea spectrului este de 75 s. Acest procedeu permite să se facă determinarea, de exemplu a plumbului, cu o sensibilitate egală cu 0,0002%.

Electrozii cu pulbere pregătiți ca mai înainte se fixează în portelectrozii stativului. Spectrele se fotografiază pe plăci fotografice, fără a se calcina materialul în prealabil.

S-a stabilit experimental că timpul de ardere a impurităților se reduce pe măsură ce concentrația lor scade și este de circa 10 s, cînd conținutul de impurități este de 0,001%. Pentru obținerea unui spectru se fotografiază spectrele a cinci perechi de electrozi, expunerea fiecărei perechi

Scanned with OKEN Scanner

fiind de 15 s. Ca rezultat al analizei se consideră media aritmetică a două determinări paralele; în acest scop se obțin două spectre ale fiecărei probe.

Developarea plăcilor fotografice și metoda de analiză sînt cele obișnuite.

Ca etalon intern servește cromul, deoarece experiențele au arătat că viteza de volatilizare a acestuia rămîne constantă în timpul arderii îndelungate a arcului.

Se folosesc următoarele perechi analitice de linii:

Pb 2 614,18—Cr 2 607,91 Å
Sn 2 429,50—Cr 2 426,60 Å
Sb 2 311,47—Cr 2 329,60 Å
As 2 349,84—Cr 2 339,70 Å

Diagrama de etalonare este dată în fig. 54.

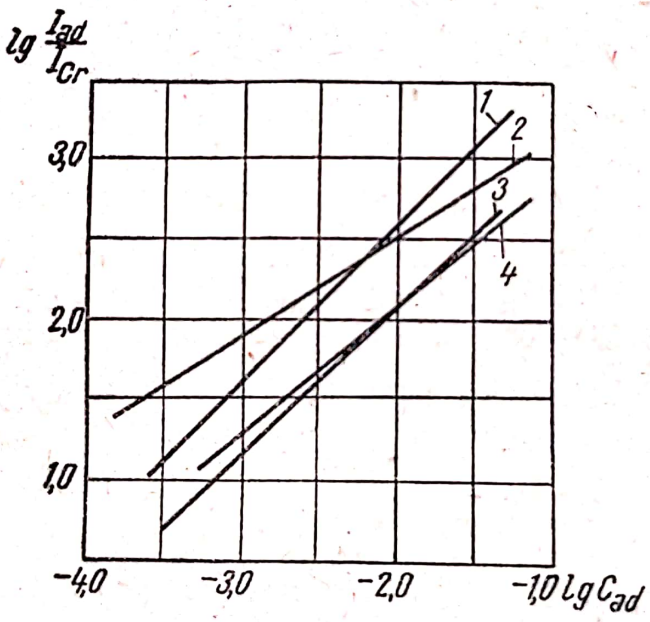


Fig. 54. Diagrama de etalonare pentru determinarea, în oxidul de crom, a staniului (*1*) plumbului (*2*), antimoniului (*3*) și arsenului (*4*)

Această metodă permite să se determine impuritățile, în tot intervalul de concentrații care se analizează, cu o eroare medie de cel mult 15% (rel.).

CAPITOLUL VII

Metode fotoelectrice de analiză spectrală

În prezent, controlul compoziției chimice a materialelor în industrie se face, în special, prin metode fotografice de analiză spectrală. În unele cazuri, însă, aceste metode nu asigură precizia necesară a analizei. În afară de aceasta, nu se reușește întotdeauna să se obțină datele analizei în termenul necesar.

O parte însemnată din erorile metodelor fotografice de analiză sînt rezultatul neomogenității emulsiei plăcii fotografice, al instabilității procesului de developare și fixare ș.a.m.d. Înlocuirea procesului fotografic cu înregistrarea fotoelectrică a spectrului deschide noi posibilități de perfecționare a tehnicii analizei spectrale și de sporire considerabilă a rapidității și a preciziei sale. Metodele fotoelectrice de analiză spectrală, în care se utilizează cuantometre cu mai multe canale, vor deveni în viitorul foarte apropiat principalele metode de control al materialelor.

Pentru organizarea corectă a lucrărilor la cuantometru și pentru a se putea obține rezultatele analizei cu precizia necesară, la fiecare întreprindere unde urmează să se organizeze un laborator fotoelectric trebuie să se construiască sau să se utilizeze o încăpere specială, izolată contra variațiilor temperaturii exterioare și înzestrată cu mijloace speciale de punere la pămînt și cu o instalație de condiționare a aerului. Nerespectarea condițiilor care asigură funcționarea normală a instalației fotoelectrice are inevitabil influență asupra calității funcționării sale și asupra rezultatelor analizei.

Scanned with OKEN Scanner

Metodele fotoelectrice de analiză spectrală se folosesc în prezent pe scară largă pentru controlul materialelor în diferite ramuri ale industriei. În acest scop, în U.R.S.S. se utilizează cu succes stilometrul fotoelectric FES-1 și cuantometrul DFS-10 cu multe canale. Stilometrul fotoelectric se folosește la controlul turnării aliajelor și la analiza produselor finite, pentru determinarea diferitelor elemente, care se detectează cu precizie insuficientă cu ajutorul metodelor fotografice (determinarea aluminiului în aliajul de magneziu; determinarea aluminiului și a titanului în aliajele de nichel [1]).

1. Sistemele optice ale instalațiilor fotoelectrice pentru analiza spectrală a emisiunilor

La instalațiile fotoelectrice se pot utiliza aceleași instrumente spectrale ca și la instalațiile folosite în cazul metodelor fotografice. Deosebirea de principiu constă numai în faptul că, în loc de placă fotografică, se utilizează una sau mai multe fante de ieșire și receptoare de radiații situate în spatele lor.

Astfel, aceste instalații se transformă, de fapt, în monocromatoare sau în policromatoare.

Condițiile generale pe care trebuie să le îndeplinească metoda fotoelectrică de măsurare a intensităților relative ale liniilor unei perechi analitice sînt, în principiu, următoarele:

1. Lățimea fantelor de intrare și de ieșire ale instrumentului care este determinată de următoarele trei condiții:

a) obținerea unui flux luminos suficient pentru măsurare;

b) separarea perfectă a liniilor spectrale necesare la fantele de ieșire;

---

[1]) K. A. Suhenko, G. A. Moiseeva, I. G. Tisin, I. D. Metelina, Analiza cîtorva elemente din aliaje cu ajutorul stilometrului fotoelectric, în „Zavodskaia Laboratoriia", 1958, nr. 6.

N. V. Buianov, S. I. Zubkovski, T. V. Kovalenko, V. F. Korotkov, V. R. Lindstrem, Analiza supectrală a oțelurilor la aparatul FES-1 modernizat, în „Zavodskaia Laboratoriia" 1958, nr. 6.

I. M. Veselovskaia, Experiența acumulată lucrînd la stilometrul fotolectric FES-1, în „Zavodskaia Laboratoriia", 1958, nr. 6

I. V. Podmoșinski și L. D. Kondrașeva, „Izvestia AN SSSR". Seria Fizică, 1955, 19, nr. 1, 36.

Scanned with OKEN Scanner

c) obținerea unui raport suficient de avantajos între semnal și zgomotul definit, în acest caz, prin fondul spectrului.

Prima condiție poate fi asigurată printr-o lățime suficientă a fantei de intrare, dar în acest caz crește fondul continuu al spectrului și se mărește componența fondului în timpul măsurării intensității liniilor analitice, ceea ce are ca rezultat micșorarea înclinării curbelor analitice. Înălțimea fantei de intrare mai poate fi mărită în măsura în care o permit dimensiunile fotocatodului receptorului. În practică trebuie să se aleagă dimensiunile optime ale fantei de intrare.

A doua condiție este determinată de vecinătatea altor linii, alături de cele analitice, precum și de gradul de separare a liniilor necesare de către fantele de ieșire. Fanta de ieșire trebuie să fie mai largă decît cea de intrare, pentru a putea situa cu certitudine în ea linia spectrală necesară, pe toată lățimea ei, cu precizie suficient de mare (pînă la 1—2 μ).

În practică este suficient ca lățimea fantei de ieșire să fie de două ori mai mare decît a celei de intrare.

A treia condiție se asigură prin mijloacele care reduc intensitatea fondului spectrului, fără a reduce în mod sensibil intensitatea liniilor spectrale. Pentru îndeplinirea acestei condiții este necesară folosirea unor instrumente cu o dispersie liniară mare și a unor surse de excitare care dau un fond mai slab al spectrului. În afară de aceasta trebuie să se evite pătrunderea luminii de la capetele incandescente ale electrozilor în fanta de intrare. Îndeplinirea celei de-a treia condiții este deosebit de importantă, cînd se determină concentrații foarte mici de impurități.

2. Puterea de separare a instrumentului, dacă fantele de intrare și de ieșire sînt suficient de largi, se determină în alt mod decît la spectrograf, cînd fanta de intrare este foarte îngustă. Ea depinde, în fond, de mărimea intervalului spectral $\Delta\lambda$, care corespunde la o lățime a' a fantei de ieșire:

$$\Delta\lambda = a' \frac{d\lambda}{dl},$$

în care $d\lambda/dl$ este inversul dispersiei liniare a instrumentului spectral.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd se lucrează cu spectre complicate, trebuie să se micșoreze $d\lambda/dl$, adică să se folosească instrumente cu dispersie liniară mare, să se mărească distanța focală a camerei fotografice, să se folosească instrumente cu mai multe prisme și instrumente cu rețele de difracție. În practică, în prezent, distanțele focale ale acestor instrumente rareori depășesc 2 000 mm. Dispersia liniară mărită contribuie și la reducerea fondului spectrului.

3. La instalațiile fotoelectrice este deosebit de importantă posibilitatea de a utiliza o porțiune cît mai mare a spectrului. Această porțiune este limitată, în partea lungimilor mari de undă, de limita de sensibilitate la roșu a receptorului fotoelectric (de obicei 6 500 Å la catozii de antimoniu și cesiu), iar în partea lungimilor scurte de undă, de transparența ferestrei receptorului (pînă la 2 100—2 200 Å); un receptor cu fereastră de cuart are o limită de sensibilitate la circa 1 600 Å). Ca atare, sistemul spectral al instrumentului trebuie să permită să se cuprindă întreaga porțiune a spectrului de la 7 000 pînă la 2 100 sau chiar pînă la 1 600 Å.

Nevoia de a determina elemente atît de importante pentru metalurgie, cum sînt C, H, S, As, O și N, impune crearea unor instrumente care să cuprindă în același timp domeniul învecinat, al vidului, în spectru pînă la 1 200 Å.

4. Un rol esențial are lumina dispersată și pierderile de lumină în instrumentul spectral. Lumina dispersată creează un fond în spectru, care este perceput de receptorul fotoelectric. Din această cauză se micșorează raportul dintre semnal și fond și scade sensibilitatea analizei. Reducerea dispersiei luminii se realizează prin micșorarea numărului de suprafețe optice de la sistemele optice ale instrumentelor. Spectrografele cu mai multe prisme, cu obiective complicate, sînt mai puțin potrivite pentru metodele fotoelectrice de analiză, decît cele cu o singură prismă sau decît spectrografele cu rețele de difracție. Deosebit de bune sînt sistemele care nu au optică specială de focalizare, la care însuși elementul dispersant focalizează spectrul. Această calitate o are prisma Ferry, care este partea de la marginea unei lentile convex-concave. Această prismă se folosește la constructia instrumentelor spectrale, dar a fost foarte puțin utilizată la instrumentele cu înregistrare fotoelectrică.

Scanned with OKEN Scanner

Cele mai întrebuințate sînt sistemele cu rețele concave reflectante de difracție. Instrumentele cu rețele de difracție reține mai puțină lumină dispersată decît instrumentele cu sisteme de prisme; folosirea rețelelor de difracție are ca rezultat mari pierderi de lumină, deoarece toată lumina care cade pe rețea se distribuie la mai multe spectre de difracție de diferite ordine.

Efectul unei rețele de difracție este definit de următoarea condiție:

$$d(\sin\alpha - \sin\beta) = m\lambda, \qquad (1)$$

în care: d este constanta rețelei (distanța dintre trăsăturile vecine);
α — unghiul sub care cade lumina pe rețea;
β — unghiul de difracție pentru lungimea de undă λ;
m — ordinea spectrului.

În practică se pot observa pînă la 4—5 spectre de difracție. Tehnica modernă a tăierii rețelelor pe straturi moi de aluminiu aplicate pe sticlă sau pe cuarț permite, însă, să se obțină rețele cu profil în trepte, la care pînă la 75% din lumina incidentă se concentrează, după difracție, într-un spectru de un singur ordin. De exemplu, se poate obține o rețea cu concentrarea luminii în domeniul vizibil al spectrului de ordinul întîi și în domeniul ultravioletului spectrului de al doilea ordin, cu pierderi de lumină pînă la 30%, la marginile acestor domenii. În conformitate cu condiția menționată, aceste două domenii se găsesc în limitele unui singur interval de unghiuri de difracție, ceea ce permite să se folosească cu mare ușurință domeniul larg al spectrului de la 2 000 pînă la 7 000 Å. Astfel de posibilități oferă instrumentul DFS-9 cu rețea concavă de difracție. Lipsa oricărei optici de focalizare cu lentile din schemele cu rețea concavă de difracție permite să se folosească domeniul de vid al spectrului prin evacuarea aerului din instrument sau prin înlocuirea aerului cu azot ori cu argon.

5. Stabilitatea întregii instalații și a sistemului său optic determină poziția stabilă a liniilor spectrale în raport cu fantele de ieșire. Deplasarea liniilor din centrele fantelor de ieșire are două cauze: efectul vibrațiilor și variația temperaturii întregii instalații. Stabilitatea este

Scanned with OKEN Scanner

asigurată, în mare măsură, prin construcția corespunzătoare a elementelor instalației prin folosirea amortizoarelor care absorb vibrațiile, prin termostatarea instrumentului sau instalarea lui într-o încăpere termostatată; confecționarea rețelei pe o piesă brută de sticlă pirex sau de cuarț permite să se facă sistemul optic mai puțin sensibil la variațiile de temperatură. Sistemele spectrale cu prisme sînt mai sensibile la variațiile de temperatură deoarece, în acest caz, se modifică indicele de refracție al substanței prismei și spectrul se deplasează. Această deplasare se poate compensa, uneori, prin dispozitive speciale, introduse în construcția instrumentului.

6. Nu este necesar ca sistemele de iluminare să aibă o iluminare prea omogenă a fantelor de intrare și de ieșire în sensul înălțimii, deoarece tot fluxul luminos se însumează pe fotocatodul receptorului de radiații. Este însă absolut dăunător să se deplaseze imaginea sursei de-a lungul fantei de ieșire sau să se deplaseze parțial dincolo de limitele orificiului activ al instrumentului, deoarece, în acest caz, radiația este percepută de pe porțiuni diferite ale sursei cu intensitate diferită a liniilor analitice. De cele mai multe ori se face uz de diferite variante ale iluminării cu trei lentile sau de o optică cu raster. Cînd se lucrează în domeniul ultravioletului cu lungime scurtă de undă, optica de iluminare trebuie să fie transparentă într-un grad suficient de mare.

Schemele optice ale instalațiilor fotoelectrice pentru analiza spectrală de emisie se pot împărți în două grupe: cu un canal și cu mai multe canale. Instalațiile cu un canal sau, în special, cele cu două canale, sînt construite pe principiul utilizării a două canale optice de la elementul dispersant pînă la receptoare (pentru o linie analitică și pentru standardul intern). Instalațiile cu mai multe canale au numeroase canale optice și receptoare, pentru o grupă mare de perechi analitice de linii.

Instalații cu două canale

Stilometrul fotoelectric FES-1 este o instalație cu două canale. Ea reprezintă varianta fotoelectrică a stilometrului vizual, descris mai înainte, și care se întrebuințează pe scară largă în practica industriei sovietice. Schema optică a acestei instalații este schema optică a spectro-

Scanned with OKEN Scanner

grafului ISP-51 cu trei prisme de sticlă, la care, în loc de cameră fotografică, s-a montat un colimator de ieșire cu distanță focală de 300 mm și cu fantă de ieșire. Dincolo de fantă e situată celula fotoelectrică. Primul canal este fasciculul de lumină de la fanta de ieșire pînă la celula fotoelectrică ; el poate fi interceptat de prisma cu reflexie internă, care îl dirijează la un microscop, iar acesta permite să se facă așezarea vizuală a liniei analitice necesară în fanta de ieșire. Al doilea canal, al standardului intern, este radiația nedispersată în spectru a sursei, reflectată de prima suprafață a primei prisme dispersante și care cade pe fotocatodul celei de-a doua celule fotoelectrice.

Tot cu două canale este și instalația construită de fabrica franceză „Cameca". În această instalație se folosește un spectrograf cu cuarț cu dispersie mijlocie, în care în locul plăcii fotografice sînt montate două fotomultiplicatoare (fig. 55). Primul fotomultiplicator, P_1, este montat fix și primește radiația liniei de comparație ; al doilea fotomultiplicator, P_2, este mobil. În timpul efectuării analizei, al doilea fotomultiplicator, împreună cu fanta îngustă de ieșire, în spatele căreia este montat, se deplasează în lungul spectrului, oprindu-se pe anumite linii analitice. Momentele opririlor sînt stabilite prin programul introdus în schema de funcționare a instrumentului. Rolul acestui program poate fi jucat de un opturator special, situat în

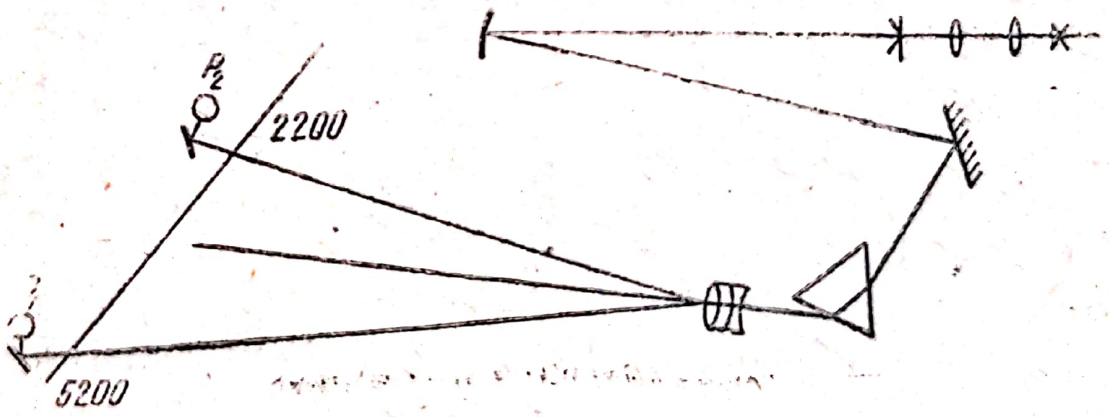


Fig. 55. Schema optică a instalației tip „Cameca" (Franța).

spectrograf în locul plăcii fotografice ; în punctele în care se găsesc liniile spectrale necesare, acest opturator are niște fante înguste. Același rol îl poate avea și o riglă specială de invar, pe care se mișcă fotomultiplicatorul ;

Scanned with OKEN Scanner

momentele opririlor sînt stabilite de niște adînciturі sau opritoare de pe această riglă.

Ambele instalații menționate mai sus au o dispersie liniară relativ redusă și sînt potrivite pentru analiza aliajelor cu spectre necomplicate, a aliajelor de aluminiu și de metale neferoase și a oțelurilor cu compoziție simplă.

Instalații cu mai multe canale

Instalațiile cu mai multe canale sînt destul de variate. Dintre ele fac parte atît instrumentele cu prisme, cît și instrumentele cu rețele de difracție.

Sisteme spectrale cu prisme. 1. Instalațiile cu spectrograf de cuarț cu dispersie mijlocie au număr relativ redus (10—12) de canale optice și de receptoare. La aceste instalații, în partea dinspre camera fotografică a spectrografului este montată o cutie specială cu fante de ieșire în planul spectrului. Dincolo de fante sînt situate multiplicatoarele fotoelectrice. Unul din ele primește radiația emisă de linia de comparație, iar ceilalți primesc radiațiile grupei de linii analitice ale elementelor care urmează să fie determinate. Instalația are dispersie liniară redusă și este potrivită pentru analiza aliajelor de aluminiu și de metale neferoase, precum și a oțelurilor simple. Printre instalațiile de acest fel se numără instalațiile de tip Hillger (Anglia) cu spectrograte de cuarț cu dispersie mijlocie. Fabrica „Optica" din Milano (Italia) a fabricat o instalație simi-

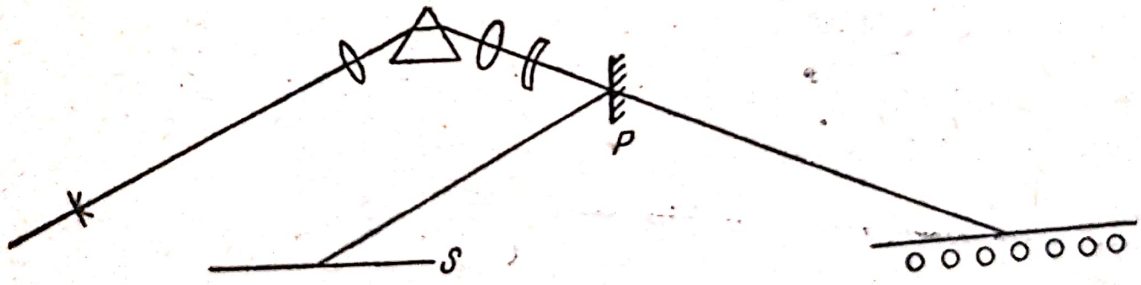


Fig. 56. Schema optică a instalației tip „Optica" (Italia).

lară cu spectrograf de cuarț cu dispersie mijlocie, la care, pe lîngă posibilitatea măsurătorilor fotoelectrice, se prevede și posibilitatea de fotografiere a spectrului. Aceasta din urmă se datorește faptului că în fasciculul de lumină, descompusă

după trecerea prin prisma dispersantă, se intercalează o oglindă plană P, care deviază tot spectrul în partea în care este situată placa fotografică S (fig. 56). Această instalație este, așadar, un fel de instalație universală.

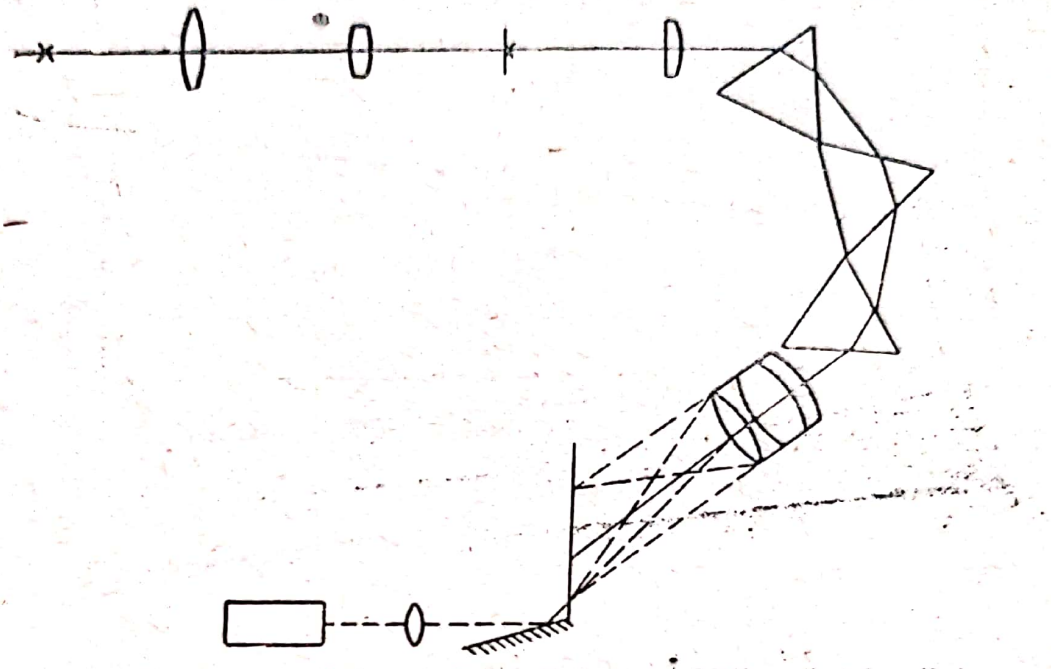


Fig. 57. Schema optică a instalației tip „Hillger" (Anglia).

2. Policromatorul cu fluorină, construit de fabrica „Hillger" (Anglia), servește la determinarea cantitativă a carbonului, a fosforului și a sulfului în oțeluri. În acest scop se utilizează liniile spectrale situate în regiunea de vid a spectrului: 1657,0-CI, 1782,8-PI, 1820,4-SI și 1713,0-FeII ca linie de comparație. Schema optică a acestui instrument este reprezentată în fig. 57. După cum se vede, schema cuprinde trei prisme de fluorină pentru obținerea unei dispersii liniare suficiente (6 Å/mm pentru 1775 Å). Obiectivul colimator (compus din trei lentile pentru cameră fotografică) este o simplă lentilă de fluorină. Fanta de intrare cu lățime constantă este curbată, pentru a primi liniile spectrale directe din domeniul 1775 Å. Fantele de ieșire (în număr de patru) sînt drepte. Dincolo de fantele de ieșire sînt montate niște lentile de fluorină, care focalizează lumina pe fotocatozii fotomultiplicatoarelor cu ferestre subțiri de cuarț. Pentru linia sulfului este montată în plus o oglindă plană. În tot instrumentul se face un vid de 0,03 mm Hg. Electrozii se fixează într-un stativ, care se găsește într-o cameră închisă. Optica de iluminare cu două lentile este executată tot din fluorină.

Scanned with OKEN Scanner

Instalații cu rețele de difracție. În aceste instalații se folosesc atît rețele de difracție plane cît și rețele concave.

1. Există puține rețele de difracție plane. În fig. 58 este reprezentată schema optică a instalației „Quanto-

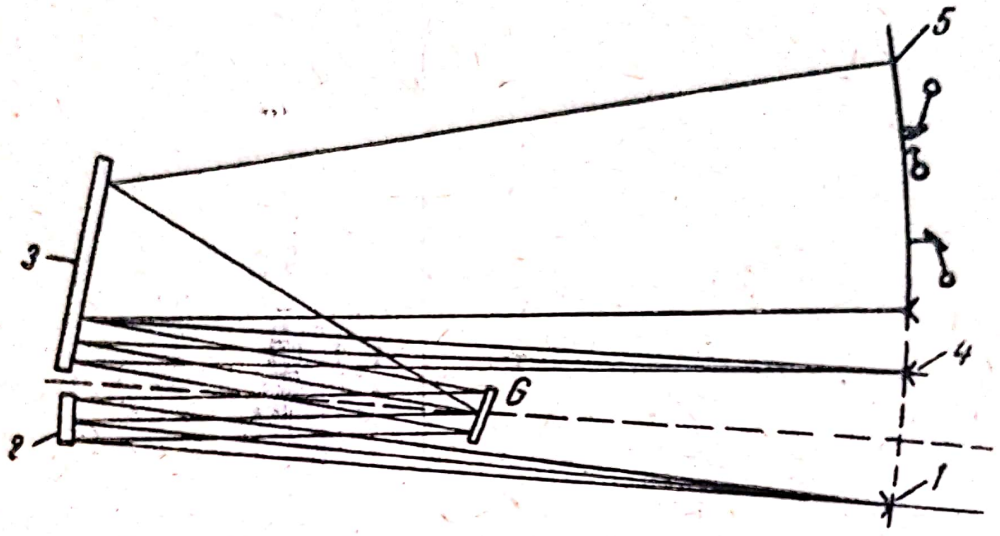


Fig. 58. Schema optică a instalației „Quantograph", tip ARL (S.U.A.).

graph", tip ARL (S.U.A.). Aici oglinda colimatoare *2* și oglinda de cameră *3* sînt situate alături, iar sistemul optic este desfășurat într-un plan paralel cu dispersia rețelei. Se poate imagina și alt tip de instalație, la care oglinda colimatoare este situată sub oglinda de cameră, iar sistemul optic este desfășurat într-un plan vertical, perpendicular pe dispersia rețelei. În acest caz, oglinda colimatoare și cea de cameră pot fi contopite într-o singură oglindă, a cărei parte inferioară are rolul de colimator, iar cea superioară, rolul de oglindă de cameră (de exemplu, instrumentele DFS-8 și DFS-13).

Instalațiile cu rețele plane prezintă o serie de neajunsuri. În primul rînd, oglinzile de focalizare cauzează pierderi suplimentare de lumină. În afară de aceasta, pentru a obține o porțiune mare de spectru, oglinda camerei trebuie să aibă dimensiuni mari, ceea ce face ca instrumentul să devină greu și mărește dificultățile de contracție a lui. Instalațiile cu rețele plane au însă un avantaj foarte mare; la aceste instalații se pot folosi rețele plane de mari dimensiuni, ceea ce mărește luminozitatea instrumentului.

Dimensiunile rețelelor concave sînt determinate de raza lor de curbură și de creșterea aberației ; la rețelele plane nu există această limitare.

În suprafața focală *5* a instrumentului (fig. 58) se montează fantele de ieșire cu receptoarele respective și cu piesele optice care focalizează și dirijează radiația sub formă de anumite linii spectrale asupra fotocatozilor. Ca standard intern se folosesc liniile spectrale.

Instalația „Quantograph" (fig. 58) constă dintr-o combinație de spectrograf, policromator și monocromator. Trecerea de la spectrograf la policromator se face prin simpla învîrtire a unui buton. Cînd instrumentul funcționează ca monocromator se utilizează fanta de ieșire *4*, care este situată, alături de fanta de intrare *1*, simetric față de axa instrumentului, care trece prin mijlocul rețelei. Rețeaua se rotește în jurul unei axe paralele cu trăsăturile ei. La fanta de ieșire se poate aduce orice linie spectrală. Două fotomultipicatoare permit să se măsoare intensitatea liniei și a fondului din jurul ei. Monocromatorul dă posibilitatea să se facă analiza consecutivă a elementelor (principiul stilometrului). Se utilizează domeniul spectrului de 5 500—2 500 Å.

Ca exemplu de a doua instalație cu rețea plană se poate cita instalația VZS a fabricii „Optica" din Milano cu oglindă de cameră cu $f = 2$ m. La aceste instalații se pot utiliza rețele cu 1 200 și 2 150 de trăsături pe milimetru. În acest caz se obține o dispersie liniară inversă, de 4,1 și 2,2 Å/mm. Instalația are pînă la 50 de fante de ieșire și tot atîtea receptoare multiplicatoare fotoelectrice. Se pot măsura simultan zece linii spectrale. Elementele sistemului optic sînt desfășurate în direcție perpendiculară pe dispersia sistemului spectral.

2. Instalațiile cu rețele de difracție concave sînt cele mai răspîndite. Pentru lămurirea funcțiunii schemelor optice ale acestor instalații se poate examina mai amănunțit cum funcționează rețeaua de difracție concavă montată pe cercul lui Rowland. Ecuația fundamentală (1), care determină funcționarea rețelei ca sistem dispersant, a fost scrisă mai înainte. La ea trebuie să se adauge condiția că fanta de intrare și cea de ieșire se găsesc pe cercul lui Rowland :

$$r_1 = \varrho \cos \alpha ; \quad r_2 = \varrho \cos \beta. \qquad (2)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dispersia unghiulară se obține după diferențierea ecuației (1) în raport cu unghiul de difracție:

$$\frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{m}{d} \frac{1}{\cos \beta}.$$

Deoarece fanta de ieșire este situată perpendicular pe raza vizuală, un element de lungime a spectrului în această direcție va fi $dl = r_2 d\beta$. Avînd în vedere condiția (2), se obține valoarea inversului dispersiei liniare:

$$\frac{d\lambda}{dl} = \frac{d}{\varrho m} \tag{3}$$

Așadar, inversul dispersiei liniare este constant, adică nu depinde de unghiul de difracție și este determinat numai de constanta d a rețelei, de raza ei de curbură ϱ și de ordinul m al spectrului. Astfel, pentru o rețea cu 1 200 de trăsături pe milimetru și cu $\varrho = 2$ m inversul dispersiei liniare într-un spectru de ordinul întîi va fi 4,2 Å/mm, iar într-un spectru de ordinul al doilea, 2,1 Å/mm.

Dacă fanta de intrare are lățimea a și este situată perpendicular pe raza care cade pe rețea, dimensiunea unghiulară a fantei de intrare este $d\alpha = a/r_1$, iar dimensiunea unghiulară a imaginii sale este $d\beta = a'/r_2$.

Legătura dintre unghiurile α și β este stabilită de expresia (1). După diferențiere (la valoare constantă a lui λ) se obține:

$$d\alpha \cos \alpha_i - d\beta \cos \beta = 0.$$

Ținînd seamă de valorile lui r_1 și r_2, din condițiile (2) se obține $a = a'$, adică lățimea geometrică a liniei spectrale este egală cu lățimea fantei de intrare. De aici rezultă că, la instalațiile amintite, lățimea fantelor de ieșire poate depăși (de exemplu de două ori) lățimea fantei de intrare.

Instalația DFS-10 este executată pe baza schemei reprezentată în fig. 59. Pentru mai multă claritate, în schemă este reprezentat cercul lui Rowland. Fanta de intrare S' este transpusă de oglinda plană P, din poziția sa normală pe cerc (S'), în poziția S, comodă pentru așezarea sursei de lumină. Radiația care trece prin fantele de ieșire este focalizată de oglinda plană și de cea con-

Scanned with OKEN Scanner

cavă, pe fotocatozii celulelor fotoelectrice. În domeniul 2 200 Å, sînt montate fără oglinzi suplimentare, patru celule fotoelectrice, pentru a se reduce pierderile de lumină pe oglinzi.

La această instalație se folosește o rețea concavă cu 1 200 de trăsături pe milimetru și cu rază de curbură de

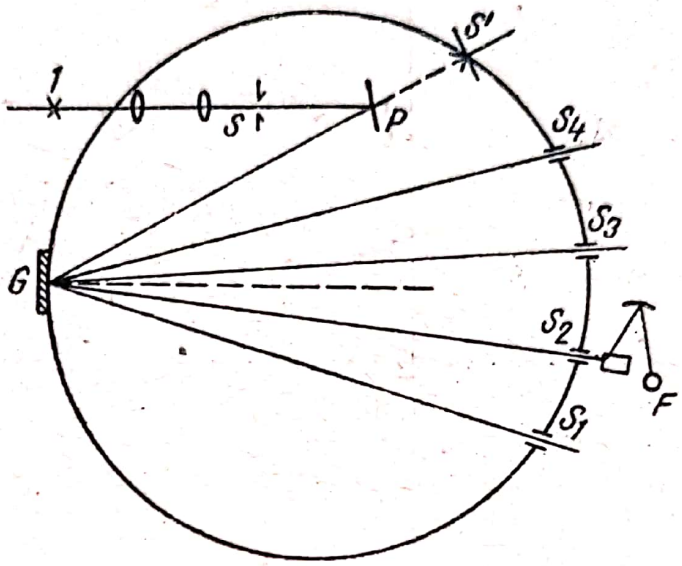


Fig. 59. Schema optică a instalației DFS-10

2 m. Sistemul de iluminare cu raster asigură o stabilitate maximă a iluminării fantei de intrare și a celei de ieșire, precum și a rețelei. Schema optică este situată vertical în instalație, iar sistemul de iluminare este montat orizontal. Se utilizează simultan liniile spectrale din spectrele de ordinul întîi (domeniul vizibil) și de al doilea ordin (domeniul ultravioletului). S-au montat 36 de fante de ieșire și tot atîtea celule fotoelectrice. Pot funcționa în același timp pînă la 12 receptoare.

O schemă optică asemănătoare are policromatorul lui Hillger. La el se folosește o rețea de difracție concavă cu raza de curbură de 3 m și cu 570 sau 1 140 de trăsături pe milimetru; această rețea dă în spectrele de ordinul întîi o dispersie liniară inversă de circa 6, respectiv 3 Å/mm (mai exact, 5,85 și 2,9 Å/mm). Pentru reglarea poziției fantelor de ieșire se folosesc spectre de primul, al doilea și al treilea ordin, în domeniul lungimilor de undă de la 1 940 la 8 000 Å. Ca receptoare se folosesc fotomultiplicatoare cu ferestre de sticlă și de cuarț, cu sensibilitatea de la 1 950 la 6 000 Å. Iluminarea fotocatozilor se face cu ajutorul oglinzilor sferice montate în spatele fan-

Scanned with OKEN Scanner

telor de ieșire. Instalația are 50 de fante de ieșire. Întregul sistem optic este așezat vertical.

Un sistem optic puțin diferit are cuantometrul (fig. 60) tip ARL (S.U.A. și Elveția). Lumina de la sursa de radiații cade prin lentila de iluminare și fanta de intrare direct pe rețeaua de difracție concavă cu raza de curbură

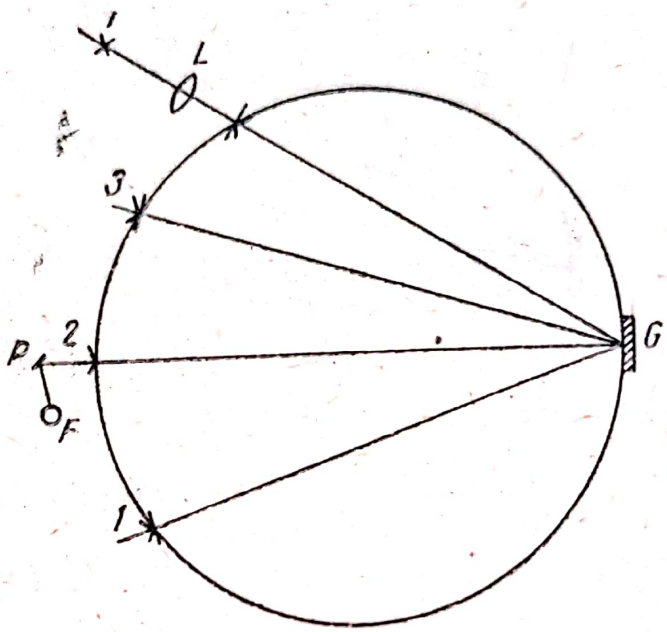


Fig. 60. Schema optică a cuantometrului tip ARL (S.U.A. și Elveția).

de 1,5 m, avînd 960 de trăsături pe milimetru. Spectrul de ordinul întîi, în intervalul de lungimi de undă de 1 500—7 700 Å, este situat în jurul normalei la rețea; această poziție a spectrului dă o valoare practic constantă a dispersiei liniare pe cerc. Inversul dispersiei liniare este egal cu 6,95 Å/mm în spectrul de primul ordin. Pentru reglarea poziției fantei se folosesc liniile ultravioletului din spectrul de ordinul al doilea, care se suprapun peste acest spectru. În cazul cînd liniile care se suprapun sînt apropiate una de alta, separarea lor se face fie cu ajutorul filtrelor, fie prin montarea unei mici prisme de cuarț, care prin dispersia sa separă unele de altele liniile de diferite ordine care se suprapun.

Lățimea normală a fantei de intrare este de 50μ, iar a fantei de ieșire este de 75 și de 150μ. În cazul cînd liniile vecine sînt apropiate una de alta (la determinarea fosforului și a carbonului), lățimea fantei de intrare se ia de 20μ, iar a celei de ieșire, de 38μ. Numărul de fante de

ieșire este de 45 și tot în număr de 45 sînt și fotomultiplicatoarele. Toate fantele de ieșire și toate fotomultiplicatoarele sînt situate pe trei panouri: primul se referă la capătul ultraviolet, cu lungime scurtă de undă, al spectrului (1 în fig. 60), iar al treilea se referă la capătul vizibil, cu lungime mare de undă al spectrului. Primul panou cuprinde sectorul de lungimi de undă de la 1 500 la 3 500 Å; al doilea de la 3 900 la 5 200 Å și liniile de ordinul al doilea de la 2 000 la 2 600 Å care se suprapun, iar al treilea, de la 5 500 la 7 700 Å și liniile de ordinul al doilea de la 2 750 la 3 800 Å care se suprapun.

Se poate menționa, de asemenea, schema optică a instalațiilor numite „Quantovac". Aceste instalații sînt destinate pentru analiza spectrală a carbonului, fosforului, sulfului și arsenului, ale căror linii sensibile se găsesc în domeniul de vid al spectrului.

Se folosește o rețea de difracție concavă, cu raza de curbură de 1,5 m și cu 960 de trăsături pe milimetru. Instalația dă o dispersie liniară inversă de 6,95 Å/mm.

Rețeaua concavă cu raza de curbură de 1 m și cu 1 200 de trăsături pe milimetru dă o dispersie liniară

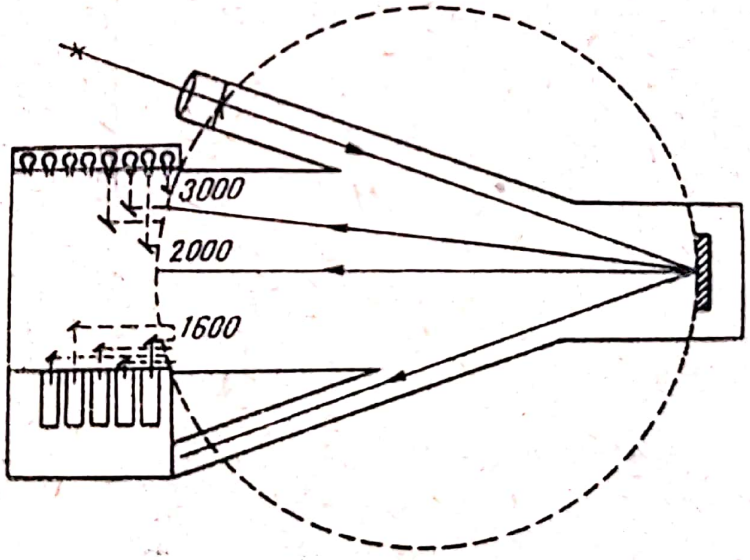


Fig. 61. Schema optică a instalației „Quantovac".

inversă de 8 Å/mm. Rețeaua este montată cu un astfel de unghi de incidență, încît pe direcția normală la ea să treacă razele cu lungimea de undă de circa 2 000 Å; schema optică este reprezentată în fig. 61. Întregul sistem este închis într-un tub ermetic; fanta de intrare și fantele

Scanned with OKEN Scanner

de ieșire sînt acoperite de ferestre de fluorină transparentă pentru domeniul de vid al spectrului. Se scoate aerul din sistem pînă la o presiune de 10^{-2} mm Hg. În timpul expunerii, prin camera cu sursa de lumină se scurge neîn-

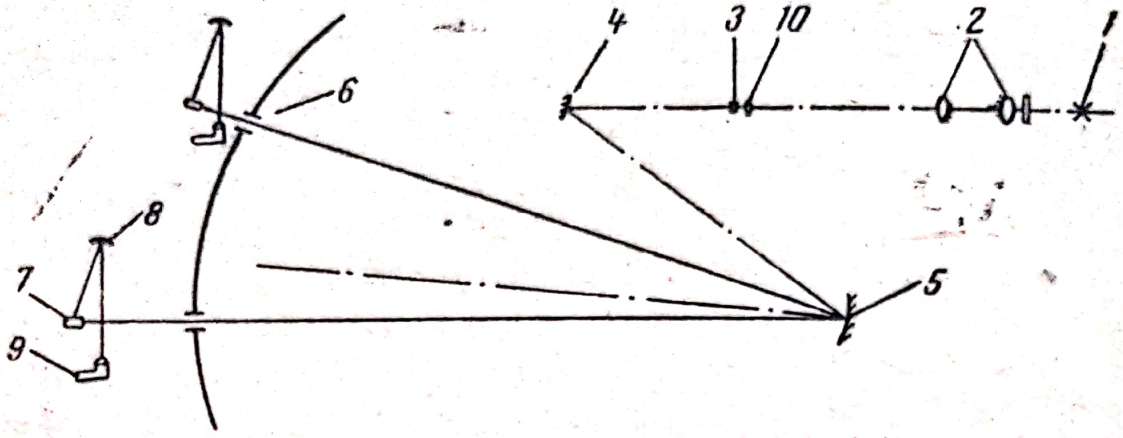


Fig. 62. Schema optică a cuantometrului :
1 — sursă de lumină ; *2* — condensor cu raster ; *3* — fantă de intrare ; *4, 7* — oglinzi plane ; *5* — rețea ; *6* — fantă de ieșire ; *8* — oglindă concavă ; *9* — celulă fotoelectrică ; *10* — lentilă.

cetat argon pur, fără vapori de apă, CO, CO_2, H_2 pur și conținînd maximum 0,02% oxigen și 0,5% azot. În scopul utilizării acestei instalații la analiza complexă a oțelului, domeniul spectrului este lărgit pînă la 3 300 Å Se folosesc în total pînă la 20 de fante de ieșire și de fotomultiplicatoare, dintre care cinci în domeniul de lungime de undă mai scurt decît 2 000 Å iar restul, situate pe porțiunea spectrului de la 2 000 la 3 300 Å. Radiația care a trecut prin fantele de ieșire este dirijată, de niște oglinzi cilindrice, asupra catozilor fotomultiplicatoarelor.

Cuantometrul sovietic cu mai multe canale poate fi utilizat la determinarea elementelor din aliajele de aluminiu, magneziu, nichel, titan și cupru și din oțelurile de diferite mărci.

Instalația DFS-10 are 36 de canale și permite să se determine simultan 11 elemente. Schema optică a acestui instrument este dată în fig. 62.

2. Dispozitive de amplificare și înregistrare ale instalațiilor spectrale fotoelectrice

Orice instalație fotoelectrică constă din patru organe principale : sursa de excitare (generator) și sistemul de alimentare respectiv, instrumentul spectral (cu prisme

Scanned with OKEN Scanner

sau cu difracție), receptoarele de lumină pentru transformarea fluxurilor luminoase în curent electric, și dispozitivul de amplificare și înregistrare.

Analiza spectrală fotoelectrică prin metoda standardului intern, folosind surse electrice de lumină, trebuie să îndeplinească următoarele condiții :

1. Metoda fotoelectrică trebuie să asigure înregistrarea fluxurilor de raze de ordinul 10^{-11} W sau mai mare, cu precizie pînă la zecimi de procent.

2. Instrumentul înregistrator trebuie să asigure măsurarea fluxului luminos total, indiferent de numărul de scăpărări ale sursei și de durata lor, adică trebuie să fie utilizabil pentru o sursă de lumină cu orice caracteristică de timp.

3. Metoda fotoelectrică trebuie să asigure măsurarea raportului intensităților liniilor spectrale care variază în limitele a două ordine.

4. Scala instrumentului înregistrator trebuie să fie uniformă și logaritmică, pentru măsurarea raportului intensităților liniilor spectrale. Pentru o astfel de scală, diagramele de etalonare au formă de drepte foarte comode pentru lucrările practice.

5. Procesul de măsurare trebuie să fie automatizat la maximum.

Condițiile enumerate mai sus sînt îndeplinite în modul cel mai complet de metoda de măsurare a curenților fotoelectrici cu ajutorul acumulării directe a unei sarcini pe un condensator.

Condensatorul de acumulare se conectează direct în circuitul anodic al receptorului fotoelectric. În timpul expunerii apare pe condensator o sarcină proporțională cu fluxul luminos al liniei spectrale. Așadar, metoda acumulării sarcinilor permite să se obțină o medie a intensității liniilor spectrale.

Conectarea directă a condensatorului în circuitul anodic al receptorului fotoelectric permite să se integreze fluxurile luminoase și dă, în practică, posibilitatea de a se lucra cu toate felurile de surse de lumină care se întîlnesc în analiza spectrală de emisie. Metoda acumulării directe a sarcinilor electrice permite să se folosească pentru măsurări un singur dispozitiv de măsurare, iar aceasta, la rîndul său, mărește precizia măsurătorilor și simplifică considerabil toată schema electrică.

Scanned with OKEN Scanner

Utilizînd descărcarea condensatorului printr-o rezistență, se poate obține o schemă simplă și sigură de logaritmare, care permite să se facă măsurarea logaritmului raportului. Procesele de acumulare și de măsurare a sarcinii sînt de obicei separate în timp și, de aceea, paraziții radiofonici ai sursei proprii nu au influență asupra funcționării schemei.

Dispozitivul înregistrator al cuantometrului sovietic DFS-10

Instalația DFS-10 este un instrument spectral de tipul cu difracție, cu înregistrare fotoelectrică a diferitelor linii analitice ale spectrului, și servește la analiza cantitativă rapidă și de marcare a metalelor și aliajelor, precum și la lucrări de cercetare. Instalația asigură determinarea compoziției a 12 aliaje diferite, în fiecare aliaj putîndu-se determina pînă la 11 elemente.

Principalele organe ale instalației sînt:

a) un generator de arc și de scîntei cu comandă electronică;

b) un instrument spectral de tipul cu difracție;

c) receptoare de lumină — celule fotoelectrice;

d) un dispozitiv amplificator-înregistrator.

După cum s-a menționat mai înainte, la analiza spectrală fotoelectrică este necesar să se înregistreze fluxuri luminoase cu putere de circa 10^{-11} W. Celula fotoelectrică cu antimoniu și cesiu, cu sensibilitatea de 0,1 A/W, dă un curent fotoelectric de ordinul a 10^{-12} A. În timpul unei expuneri de 20 s, acest curent fotoelectric asigură pe condensator o sarcină de $2 \cdot 10^{-11}$C. Evident că măsurarea unei sarcini atît de mici întîmpină dificultăți considerabile. De obicei, mărimile mici se măsoară cu ajutorul amplificatoarelor electrometrice. De aceea, unul dintre elementele principale ale dispozitivului amplificator-înregistrator este electrometrul cu tuburi electronice.

În instalația fotoelectrică DFS-10 se folosește un electrometru cu tuburi electronice cu impuls, cu scală logaritmică. Principiul de funcționare al acestui electrometru se bazează pe transformarea tensiunii continue la condensatorul de acumulare în impuls de tensiune la intrarea electrometrului. Impulsul de tensiune se obține cînd condensatorul se descarcă pe rezistența circuitului

Scanned with OKEN Scanner

de intrare al electrometrului. În acest caz, semnalul la ieșirea electrometrului este proporțional cu logaritmul semnalului de intrare.

În adevăr, cînd se descarcă un condensator cu capacitatea C printr-o rezistență R, timpul t de descărcare de la valoarea inițială V a tensiunii la o valoare oarecare V_0, constantă, se exprimă prin formula cunoscută:

$$t = RC \ln \frac{V}{V_0}.$$

Din această formulă rezultă că, pentru V_0 constantă, timpul de descărcare variază liniar în funcție de logaritmul tensiunii inițiale la condensator și, prin urmare, impulsul de forma RC trebuie să fie transformat într-un impuls de forma π. Această transformare se poate obține cu ajutorul unor scheme limitatoare. Puterea de separare a unei astfel de metode de măsură pe baza timpului este determinată de caracteristicile particulare ale amplificatorului, a cărei reacție poate fi variată pînă la cîteva microsecunde. Schema-bloc a dispozitivului amplificator-înregistrator al cuantometrului DFS-10 este reprezentată în fig. 63.

În timpul expunerii, condensatorul de acumulare C se încarcă cu curentul fotoelectric al celulei fotoelectrice F_e. La sfîrșitul expunerii se conectează în paralel cu condensatorul C, cu ajutorul cheii K_1, rezistența R_{int}, care este rezistența de intrare a electrometrului; în acest timp,

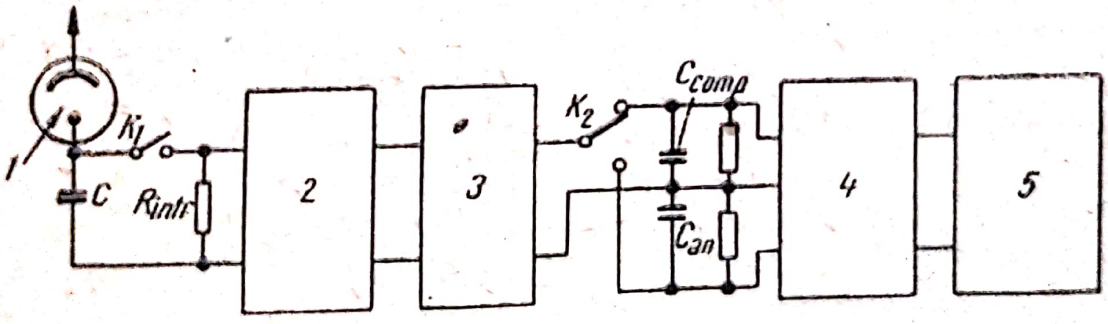


Fig. 63. Schema dispozitivului amplificator-înregistrator al cuantometrului DFS-10:
1 — lumină; *2* — electrometru; *3* — limitator; *4* — voltmetru cu tub electronic; *5* — înregistrator automat.

condensatorul se descarcă după o lege exponențială. Impulsul RC astfel obținut se transmite la grila de comandă a primului tub al electrometrului. Pentru ca impulsul RC să fie amplificat de amplificatorul de curent alternativ

fără distorsiuni mari, durata lui trebuie să fie extrem de mică, chiar în cazul cînd amplificatorul lasă să treacă bine frecvențele joase. Ca atare, constanta de timp a descărcării condensatorului de acumulare este limitată la $3 \cdot 10^{-3}$ s. Impulsul *RC* amplificat de electrometru se transmite la un dispozitiv limitator, care îl transformă în impuls de forma π. Limitarea impulsului *RC* se face de sus și de jos, limitele fiind constante.

Durata impulsului în formă de π la ieșirea dispozitivului de modelare va depinde de mărimea tensiunii la condensatorul de acumulare primar. Cu cît valoarea tensiunii la condensatorul de acumulare primar va fi mai mare, cu atît impulsul de curent în formă π va fi mai lung. Impulsul în formă de π obținut se transmite, prin cheia K_2, la unul dintre condensatoarele de acumulare de mare capacitate. Curentul de încărcare al acestor condensatoare se menține riguros constant și, prin urmare, tensiunea pînă la care se va încărca condensatorul va fi determinată de durata impulsului π.

Schema instrumentului este alcătuită în așa fel, încît primul impuls încarcă condensatorul liniei de comparație C_{comp}. Apoi se comutează ieșirea dispozitivului de modelare pe condensatorul de acumulare secundar C_{an} al liniei care se analizează.

Tensiunea la condensatorul de acumulare secundar C_{comp} nu variază, practic, în timpul experienței, din cauza marii valori a constantei de timp a circuitului. Condensatorul C_{an} primește pe rînd sarcini de la condensatoarele de acumulare primare. Raportul C_{an}/C_{comp} al tensiunilor este înregistrat de un dispozitiv înregistrator sau de un instrument indicator.

Comparație între diferitele sisteme de amplificare și înregistrare ale instalațiilor spectrale fotoelectrice cu mai multe canale

Schemele de principiu ale celor trei instalații fotoelectrice DFS-10, Hillger și ARL prezintă diferențe foarte mari, deși principiul de funcționare este același. La toate trei instalațiile, fluxurile luminoase ale liniilor spectrale se transformă în fluxuri fotoelectrice cu ajutorul convertizoarelor fotoelectrice. În timpul expunerii, aceste convertizoare încarcă condensatoarele de acumulare. Sarcinile

Scanned with OKEN Scanner

care se obțin pe ele sînt proporționale cu concentrațiile elementelor în probă. Deosebirile dintre scheme se datoresc modului în care se măsoară sarcina condensatoarelor de acumulare.

La cuantometrul DFS-10 se folosesc drept convertizor fotoelectric de lumină celule fotoelectrice cu vid, spre deosebire de instrumentele tip Hillger și ARL, la care în scopul de mai sus se folosesc multiplicatoare fotoelectrice de dimensiuni mici. Diferitele exemplare de celule fotoelectrice sînt mai omogene în privința tuturor parametrilor, iar anodul lor are o izolare foarte bună.

Multiplicatoarele fotoelectrice se disting printr-o amplificare foarte înaltă, ceea ce dă posibilitatea să se obțină la ieșirea lor un semnal puternic, care se poate măsura fără a se recurge la o complicație inutilă a aparatului de măsurare. Aceeași particularitate a multiplicatoarelor fotoelectrice permite să se folosească condensatoare de acumulare de mare capacitate, ceea ce contribuie la menținerea sarcinilor, pe ele, un timp foarte îndelungat. Pe de altă parte, însă, apare necesitatea unei izolații foarte bune a acestor condensatoare, ceea ce scumpește foarte mult costul lor și le mărește dimensiunile exterioare.

Rezolvarea problemei construcției dispozitivelor amplificatoare-înregistratoare este abordată în mod evident diferit. Constructorii cuantometrului ARL au rezolvat problema stabilizării surselor de alimentare și a influenței variației condițiilor mediului ambiant prin folosirea unei instalații energetice puternice, dar costisitoare: un stabilizator electromecanic de frecvență și tensiune. Pentru a elimina influența variației condițiilor mediului ambiant s-a folosit o instalație de condiționare a aerului din încăpere. Această instalație asigură reglarea cu mare precizie a temperaturii și umidității aerului și, natural, este scumpă. Pentru instalarea tuturor agregatelor este necesară o mare suprafață la locul de producție.

În cele din urmă s-a obținut un instrument cu utilizare destul de limitată: analiza rapidă în condițiile industriei metalurgice mari, cînd se lucrează zi și noapte. Montajul multiplicatoarelor fotoelectrice și schema comutării programelor de analiză pentru diferite elemente sînt făcute în așa fel, încît modificări mai mari ale lor sînt foarte complicate.

Scanned with OKEN Scanner

Toate acestea îngreunează folosirea cuantometrului ARL la lucrări de cercetare. Policromatorul construit tip Hillger are o schemă mai flexibilă de comutare a programelor elementelor de analizat, dar sistemul de înregistrare presupune necesitatea recalculării, cu ajutorul diagramelor de etalonare, cînd se determină concentrația unui element în probă. Construcția dispozitivului amplificator-înregistrator prevede măsuri de protecție contra influenței variațiilor de temperatură și de umiditate, ceea ce permite să se amplaseze instalația în condițiile obișnuite în laboratoarele de cercetări sau industriale.

Policromatorul Hillger este mai compact decît cuantometrul ARL și necesită un spațiu mai mic, iar lucrul neîntrerupt nu este obligatoriu. Cuantometrul DFS-10 are dimensiuni mai mici decît cele două menționate mai sus. Schema dispozitivului amplificator-înregistrator permite să se modifice relativ ușor programele analizelor diferitelor aliaje. Sînt prevăzute măsuri de compensație a influenței variațiilor de temperatură și de umiditate, ceea ce dă posibilitatea să se instaleze cuantometrul în condițiile obișnuite în laboratoare.

Experiența a arătat că precizia analizei care se realizează în regimurile optime de lucru al tuturor instrumentelor examinate mai sus este de același ordin, și anume de $\pm$ 1—2%. Cu cuantometrul construit de firma ARL se poate obține o precizie puțin mai mare. Acest lucru s-a realizat, însă, în urma unei complicări însemnate a construcției, a condițiilor de exploatare și a măririi considerabile a costului instalației în ansamblu.

3. Analiza aliajelor de aluminiu la cuantometrul cu mai multe canale

În prezent, controlul principal al compoziției chimice a aliajelor de aluminiu se face prin metode spectrale fotografice, la care durata determinării a 5—6 elemente este de 15—20 min. Prin utilizarea cuantometrului sovietic DFS-10 pentru analiza acestor aliaje s-a putut mări precizia cu care se determină elementele de aproximativ 1,5—2 ori față de metoda fotografică.

Scanned with OKEN Scanner

Procesul de lucru la cuantometru este automatizat din momentul în care s-a aprins sursa de lumină pînă cînd se obțin rezultatele definitive ale analizei.

Pentru a asigura alimentarea instalației cu curent stabilizat în ce privește frecvența și tensiunea, se atașează la ea un dispozitiv stabilizator special. Instalația spectrală constă din patru părți principale:

1. Un spectrometru cu rețea de difracție, fante, fotomultiplicatoare și stativ.

2. Un dispozitiv amplificator-înregistrator cu mecanism de imprimare automată și releu de timp.

3. O sursă de lumină de înaltă precizie, cu mai multe regimuri.

4. Un dispozitiv de stabilizare a curentului în privința frecvenței și a tensiunii, constînd dintr-un tablou de forță, un dulap cu aparate, și un regulator electrono-mecanic de tensiune și de frecvență.

La spectrometrul instrumentului se folosește o rețea de difracție concavă, cu raza de curbură de 1,5 m (avînd 960 de trăsături pe 1 mm), montată fix în raport cu fantele de ieșire. Gama posibilă a spectrului este de la 1 500 la 7 700 Å. Dispersia instrumentului este de 6,95 Å/mm.

Lățimea fantelor de ieșire este de 37,5, 75 și 150 μ, iar lățimea fantei de intrare a instrumentului este de 20 μ.

Pentru stabilizarea temperaturii înăuntrul spectrometrului, partea interioară a carcasei instrumentului este căptușită cu material termoizolator. În interiorul instrumentului se găsește un termostat, a cărui temperatură se reglează de către un termometru cu contacte.

Sursa de lumină de înaltă precizie cu mai multe regimuri

Generatorul instrumentului permite să se utilizeze, printr-o simplă comutare, diferite regimuri de funcționare a scînteii unipolare de înaltă și de joasă tensiune și a arcului de curent continuu de joasă tensiune. Pentru analiză se recomandă să se folosească electrozi de grafit și de cărbune ascuțiți în formă de emisferă sau de trunchi de con, în funcție de obiectul cercetării. Polaritatea electrozilor și mărimea capacității și a inducției proprii au mare

Scanned with OKEN Scanner

importanță pentru obținerea unor rezultate de înaltă precizie ale analizei.

Construcția stativului cuantometrului permite să se facă analiza atît a probelor de orice formă, cît și a electrozilor. Montarea probelor în stativ se face cu ajutorul unui șablon de 3 mm. Ambii portelectrozi se răcesc cu apă.

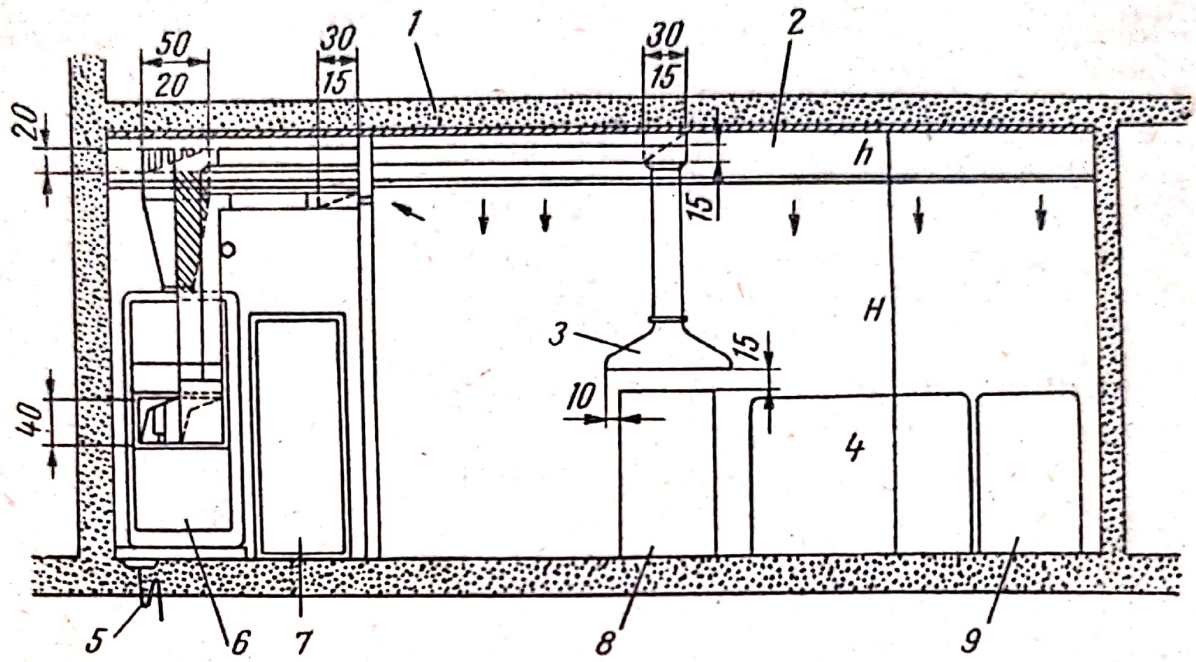


Fig. 64. Schema instalației de condiționare a aerului în laborator: *1* — izolație; *2*— camera de aducere a aerului; *3* — hotă de evacuare; *4* — spectrometru; *5* — scurgere cu sifon; *6* — condiționator de aer; *7* — ușa condiționatorului de aer; *8* — dispozitiv amplificator-înregistrator; *9* — sursă de excitație.

Instalația de condiționare a aerului permite efectuarea analizelor cu precizia necesară și poate funcționa în mod constant, cu condiția ca aerul din încăpere să fie condiționat la temperatura constantă de $21 \pm 0{,}5°C$ și umiditatea de $45 \pm 2{,}5\%$.

Cînd variațiile temperaturii sînt mai mari decît limitele de mai sus, se poate produce o deplasare a liniilor spectrale din dreptul fantelor, ceea ce, natural, face necesar un control foarte frecvent al poziției liniilor și face imposibilă utilizarea instrumentelor la controlul în serie.

Împreună cu cuantometrul ARL se recomandă să se utilizeze o instalație de condiționare a aerului. În fig. 64 este dată schema amplasării instalației în laborator. Aparatul de condiționare constă dintr-o instalație de răcire, din filtre de aer, un compresor și un ventilator.

Scanned with OKEN Scanner

Încăperea pentru cuantometru

Încăperea în care se instalează cuantometrul trebuie să fie fără ferestre și să aibă o suprafață suficientă. Este necesar ca această încăpere să fie bine izolată contra influențelor mediului ambiant și să se găsească între alte camere.

Cuantometrul poate fi însă instalat și într-o cameră ecranată de la parterul clădirii, situată pe o fundație. Ferestrele trebuie astupate cu obloane. Generatoarele instrumentului, care stabilizează tensiunea și frecvența, se găsesc într-o încăpere vecină izolată, pe o fundație solidă.

Cuantometrul are punere la pămînt independentă, de înaltă frecvență.

Influența formei probelor și etaloanelor și a tehnologiei confecționării lor asupra rezultatelor analizei

În prezent, pentru analiza aliajelor de aluminiu se folosesc, în industrie, în special etaloane și probe avînd forma de vergele cu diametrul de 7 mm și lungimea de 100 mm, turnate în cochilii, precum și sub formă de sîrmă trasă cu diametrul de 7—8 mm.

Avînd în vedere că precizia analizei la cuantometru depinde în mare măsură (din cauza construcției stativului) de modul cum se fixează probele și electrozii și de ascuțirea lor, este necesar să se verifice etaloanele și probele de analizat sub formă de discuri sau alte forme.

Discurile se pot monta repede în stativ. În afară de aceasta, analiza repetată a probei se poate face prin simpla deplasare în stativ. În prealabil, însă este necesar să se cerceteze omogenitatea distribuției elementelor în probe, precum și să se compare precizia rezultatelor obținute cu precizia analizei etaloanelor sub formă de electrozi turnați (turnare în cochilii) și de sîrmă trasă. Rezultatele reproductibilității analizelor aliajelor obținute în diferite condiții electrice sînt date în tabelele 38 și 39.

Precizia rezultatelor analizei aliajului sub formă de sîrmă trasă este puțin mai mare decît precizia obținută la analiza discurilor și a electrozilor turnați. Aceasta se explică prin marea omogenitate a etaloanelor sub formă de sîrmă trasă. Rezultatele analizei aliajului duraluminiu, în privința conținutului de siliciu și de mangan, sînt apro-

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 38

Reproductibilitatea rezultatelor analizei aliajelor de aluminiu tip AMg sub formă de sîrmă trasă și duraluminiu (sursa de lumină: scînteie de înaltă tensiune)

Liniile analitice	Eroarea medie aritmetică, din 20—40 determinări, în %					
	AMg Sîrmă trasă	AMg Vergele turnate	AMg Discuri	Duraluminiu vergele sîrmă trasă	Duraluminiu discuri	Limitele concentrațiilor care se determină în ambele aliaje
Cu 3 274	±1,2	±2,5	±2,7	±3,6	±5,0	0,07 —6,9
Mg 2 790	±2,5	±3,5	±2,0	±2,0	±1,5	0,08 —7,5
Fe 2 599	±0,73	±3,6	±2,0	±0,9	±1,8	0,10 —1,6
Si 2 516	±1,2	±2,2	±2,6	±1,5	±1,5	0,06 —1,9
Mn 2 933	±2,5	±4,2	±1,0	±2,0	±2,0	0,20 —1,9
Be 3 130	±1,0	—	—	—	—	0,001—0,008
Al 2 568		—	—	—	—	—
	Linie de comparație					

Observație. Electrodul permanent, cărbune ascuțit în formă de emisferă.

Tabela 39

Reproductibilitatea rezultatelor analizei aliajului de aluminiu tip duraluminiu (sursa de lumină: scînteie de joasă tensiune)

Liniile analitice, Å	Eroarea medie aritmetică, din 60 determinări în %	
	Duraluminiu, discuri	Limitele concentrațiilor care se determină
Cu 3 274	±1,6	1,0—6,1
Mg 2 790	±2,65	0,5—2,0
Fe 2 599	±3,3	0,4—2,0
Mn 2 933	±2,8	0,2—1,1
Al 2 568		
	Linie de comparație	

piate între ele. Eroarea mare de determinare a cuprului în etaloanele de duraluminiu turnate în formă de discuri se explică prin neomogenitatea datorită licuației, cînd se face uz de acest mod de turnare. Cercetările făcute arată că regimurile propuse dau rezultate suficient de reproductibile pentru analiza aliajelor de aluminiu.

Scanned with OKEN Scanner

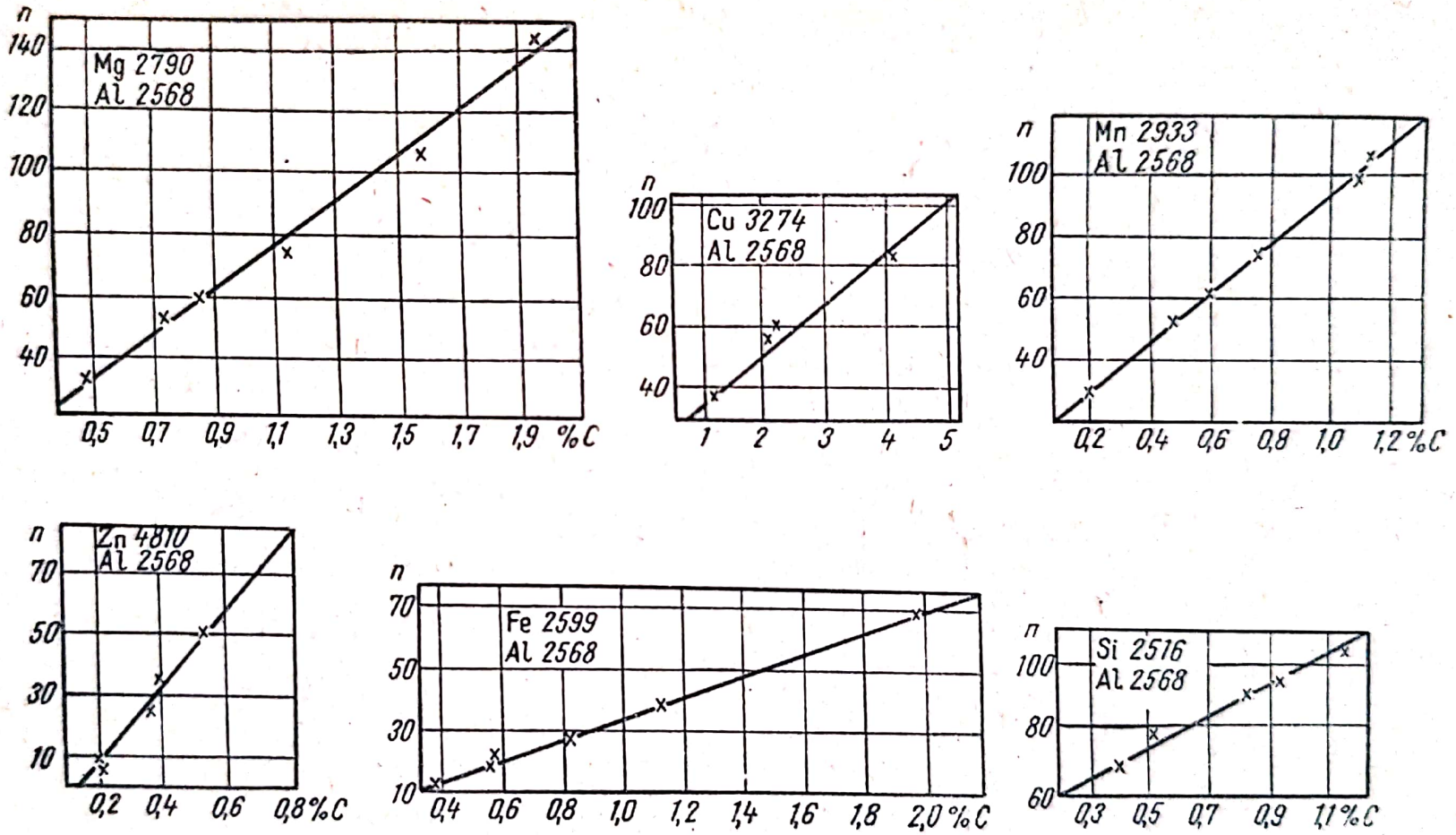


Fig. 65. Diagramele de etalonare ale duraluminiului, obținute în scînteie de joasă tensiune.

Scanned with OKEN Scanner

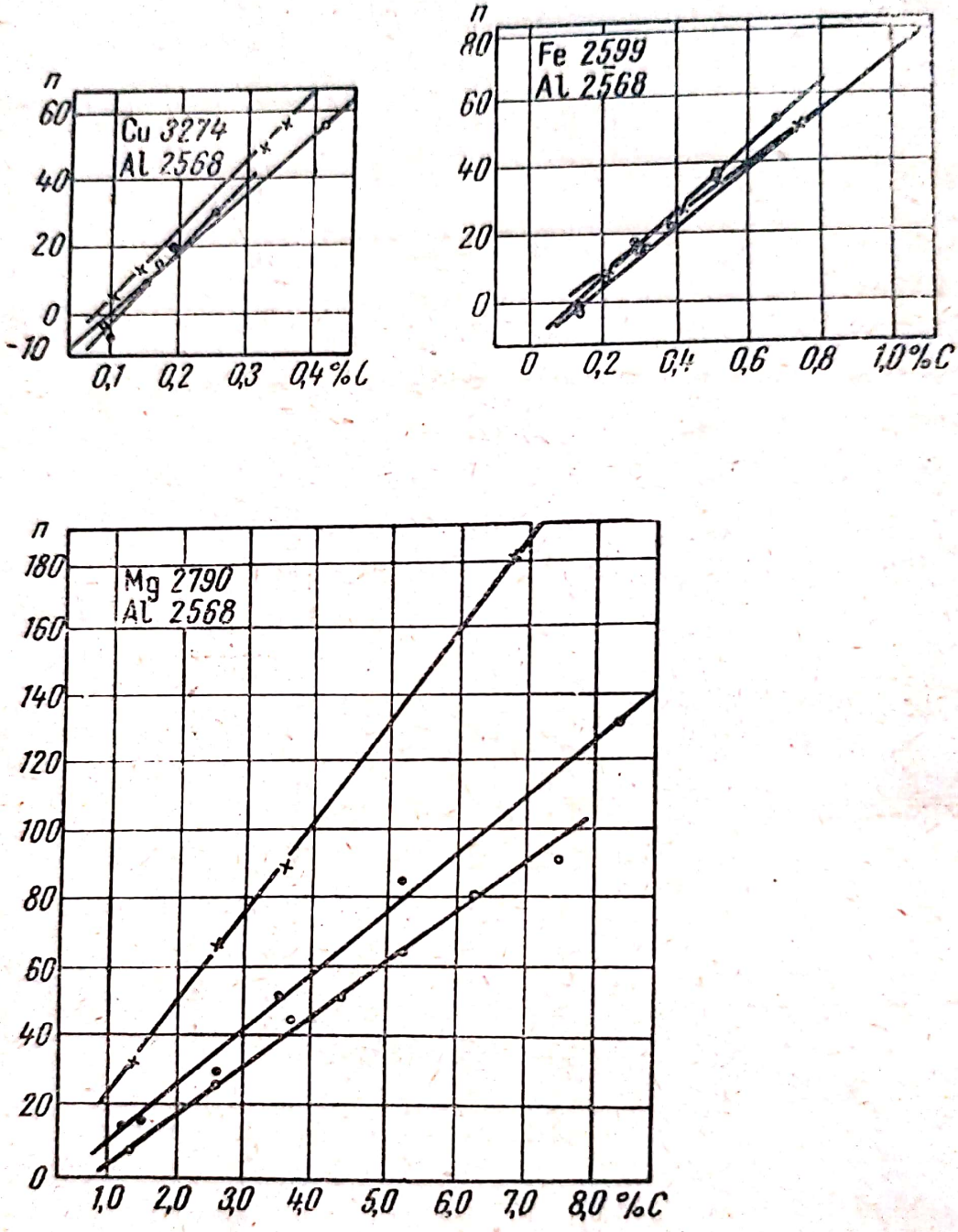
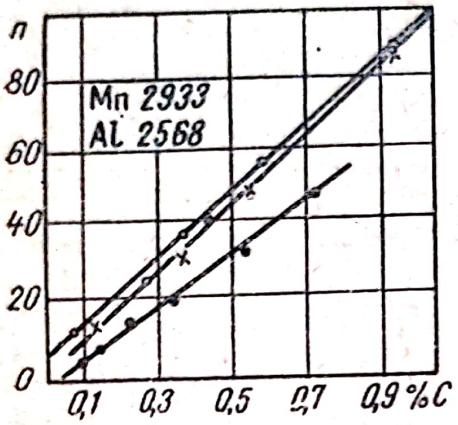
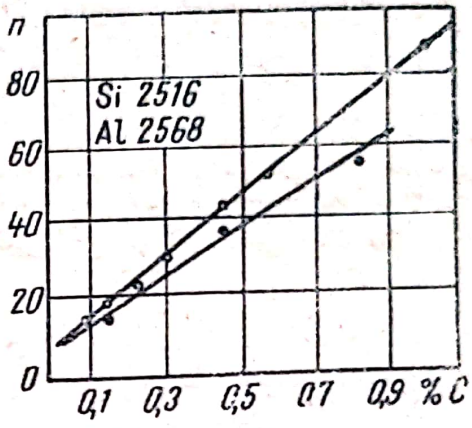
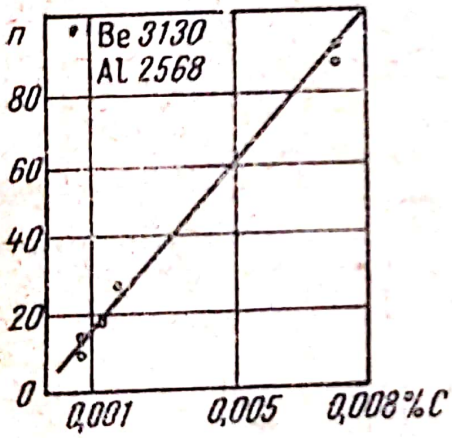


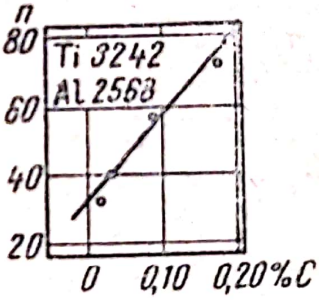
Fig. 66. Comparația diagramelor de etalonare ale etaloanelor AMg

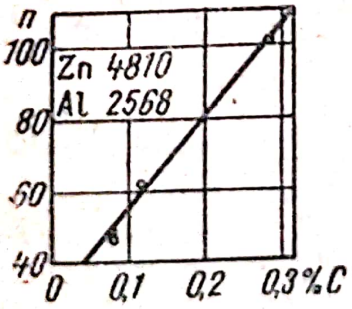
Scanned with OKEN Scanner











Notații

×– *Discuri*
•– *Vergele turnate*
◦– *Vergele trase*

de aliaj, diferite ca formă și ca tehnologie a execuției.

Diagramele de etalonare ale diferitelor etaloane de ambele aliaje sînt date în fig. 65, 66 și 67.

Rezultatele cercetărilor asupra aliajelor de aluminiu, duraluminiu, efectuate la cuantometru, permit să se tragă următoarele concluzii :

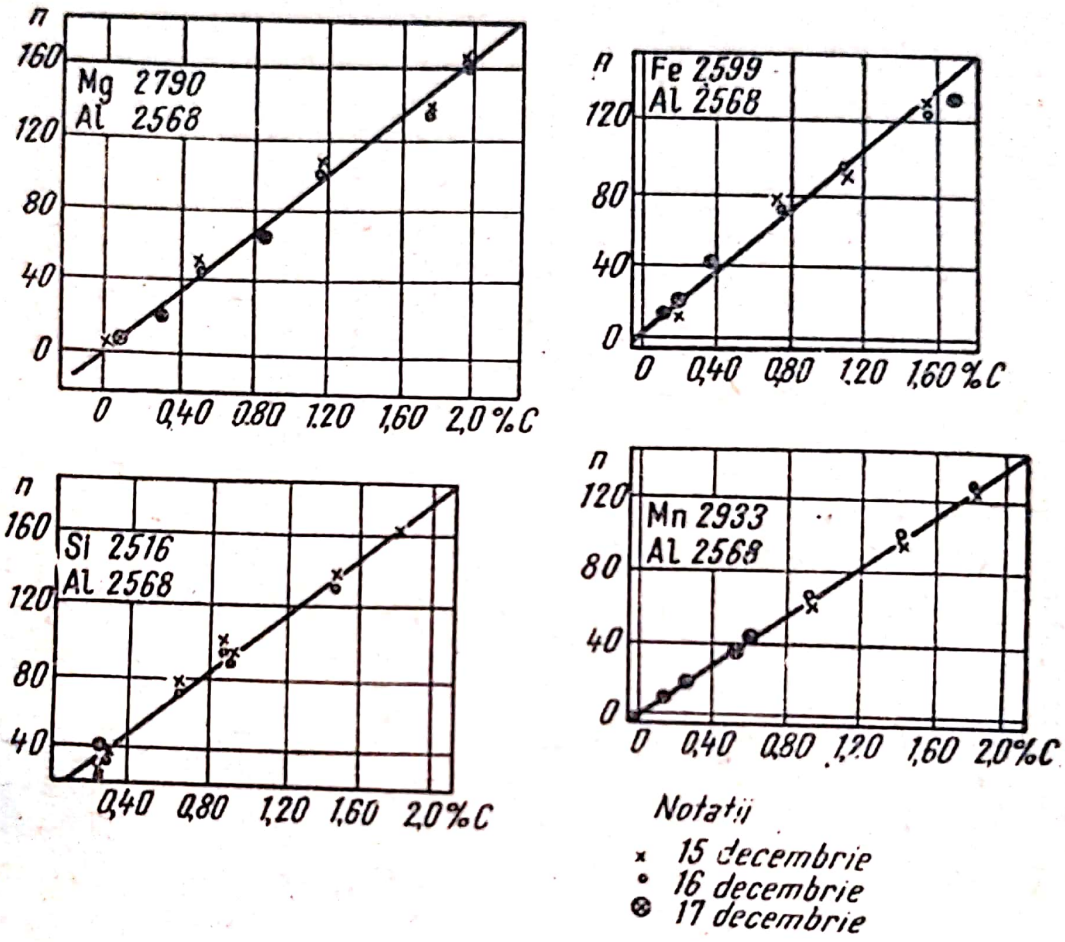


Fig. 67. Comparația diagramelor de etalonare ale duraluminiului în funcție de timp :

1. Instrumentul permite să se scurteze considerabil durata analizei față de metoda fotografică.

Durata analizei unei probe cu ajutorul graficelor gata făcute, în privința a 6—7 elemente, este de 2—3 min.

2. Precizia determinării elementelor din majoritatea etaloanelor de aliaje diferite ca formă și ca tehnologie a confecționării (cu excepția cuprului) este de 1—2%.

3. Precizia determinării este puțin mai mare la probele confecționate sub formă de sîrmă trasă.

4. Pentru analiza rapidă a aliajelor sînt avantajoși, ca etaloane și probe industriale, electrozii turnați cu dia-

Scanned with OKEN Scanner

metrul de 6—8 mm, precum și probele sub formă de sîrmă trasă și de discuri cu omogenitate bună.

5. Pentru mărirea preciziei rezultatelor analizei, în încăperea în care este situat cuantometrul trebuie să se găsească o instalație de condiționare a aerului, care să asigure o temperatură ale cărei variații să nu depășească $\pm$ 0,5°.

4. Analiza aliajelor de titan la cuantometrul DFS-10

Avînd în vedere necesitatea măririi preciziei determinării elementelor din aliajele de titan, s-a studiat posibilitatea de a analiza aliajele la instrumentul sovietic DFS-10. Liniile analitice pentru analiza aliajelor de titan, alese ținînd seamă de universalitatea instrumentului și de posibilitatea utilizării lui și pentru analiza altor materiale, sînt date în tabela 40.

Tabela 40

Liniile analitice pentru analiza aliajelor de titan (lungimile de undă, în Å)

Titan	Aluminiu	Crom	Fier	Mangan	Vanadiu
Linia de comparație 3 349,03	— 3 961,52	5 345,80 4 254,34	— 4 383,54	— 2 593,72	— 4 111.78

Tabela 41

Reproductibilitatea elementelor aliajului, în %

Al	Cr	Mn	Fe
$\pm$3,8	$\pm$3,3	$\pm$3,1	$\pm$11,7

Pentru mărirea preciziei analizei s-au studiat diferitele regimuri de funcționare a generatorului de arc: intensitatea curentului, mărimea intervalului de arc, polaritatea

Scanned with OKEN Scanner

electrozilor și forma de ascuțire a lor, cum și alți parametri. Condițiile de descărcare sînt: intensitatea curentului 3 A, tensiunea 220 V, faza de amorsare 90°, electrodul permanent cărbune ascuțit în formă de emisferă, intervalul arcului 1,5 mm, calcinarea 7 s, expunerea 30 s.

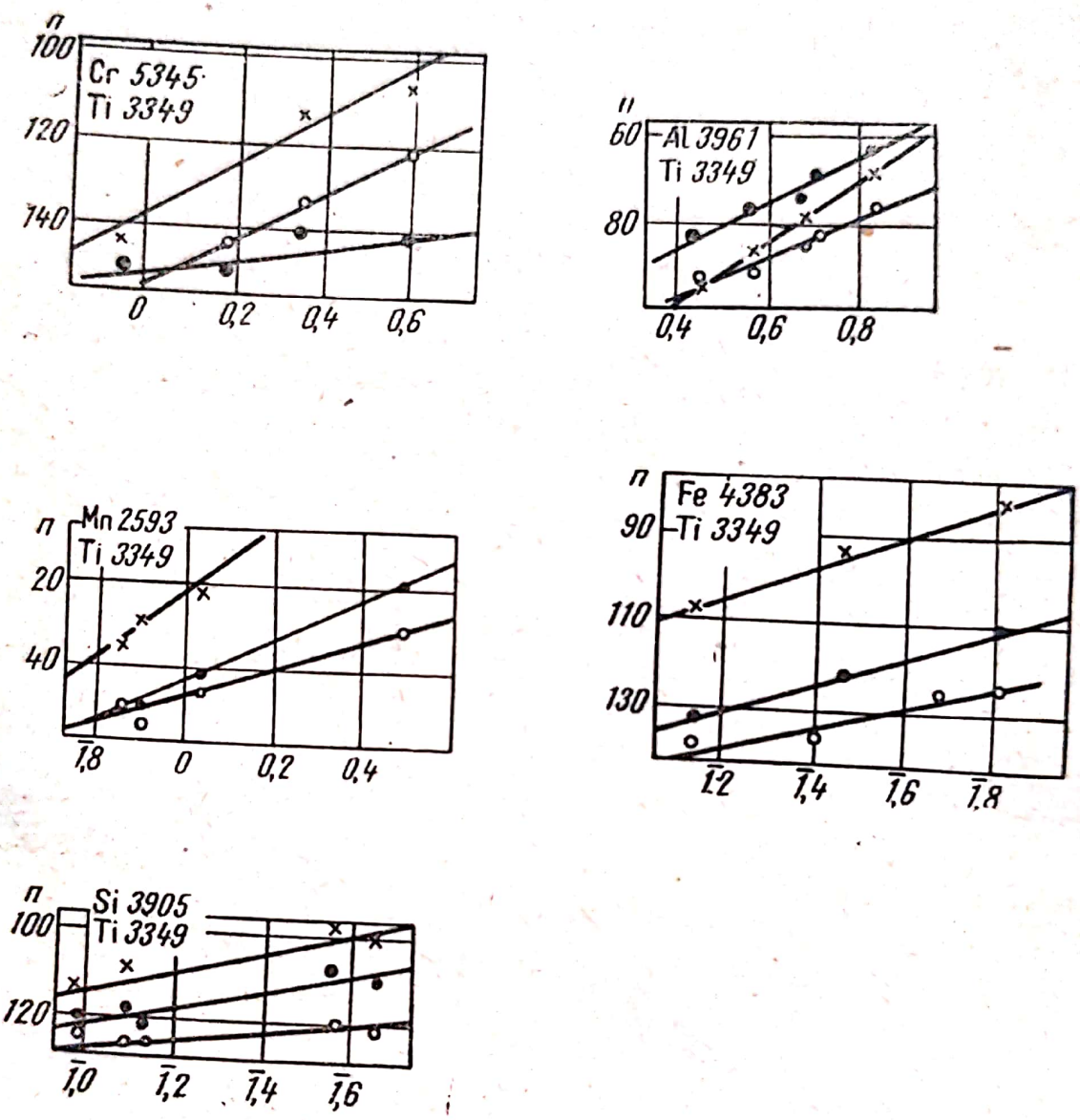


Fig. 68. Diagramele de etalonare ale aliajelor de titan (în toate diagramele, valorile de pe axa absciselor sînt date în lg C):
X— arc de curent alternativ; ● —arc polarizat (proba „+"); o—arc polarizat (proba „—").

Rezultatele obținute, ale reproductibilității elementelor aliajului, sînt date în tabela 41.

Sursa de lumină este un arc de curent alternativ. Eroarea mare a determinării fierului se explică prin distribuția sa neomogenă în aliaj.

Scanned with OKEN Scanner

În fig. 68 și 69 sînt date diagramele de etalonare ale aliajelor de titan în diferitele regimuri ale generatorului.

În tabelele 42 și 43 sînt date mărimile înclinării dreptelor de etalonare pentru aliajele de titan în arc de curent alternativ și în arc polarizat.

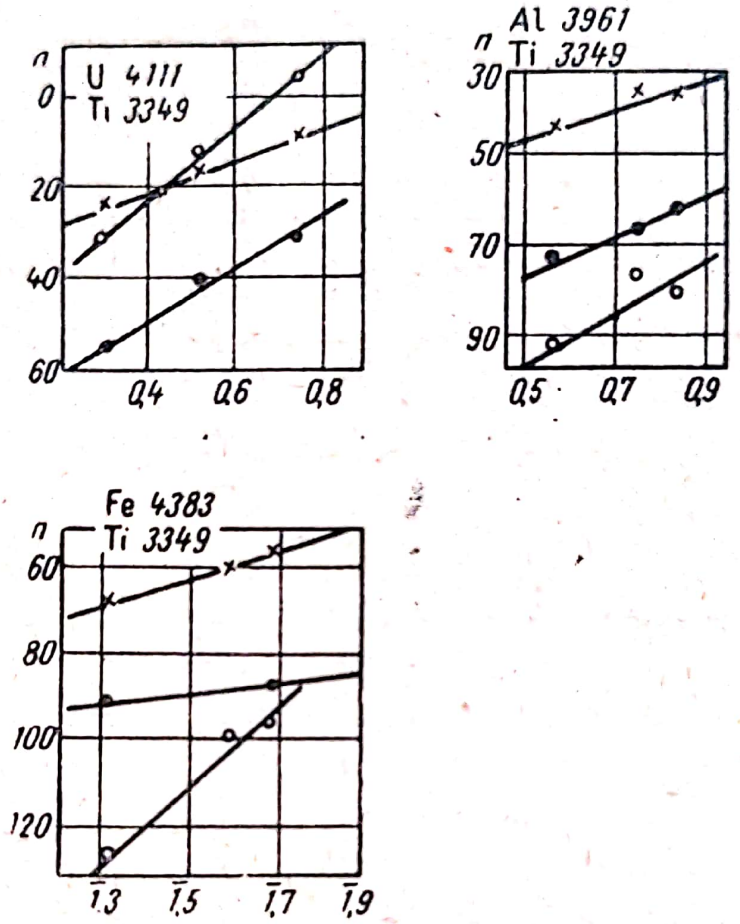


Fig. 69. Diagramele de etalonare ale aliajelor de titan (în toate diagramele, valorile de pe axa absciselor sînt date în lg C).
× – arc de curent alternativ ; ● —arc polarizat (proba „+“) ; o—arc polarizat (proba „—“).

Compararea rezultatelor determinării aluminiului și cromului în aliaje de titan prin metode fotoelectrice, la cuantometrul DFS-10 și la stilometrul fotoelectric, precum și prin metode fotografice și chimice, arată că ele coincid satisfăcător.

În urma lucrărilor efectuate s-a elaborat o metodă fotoelectrică de analiză a aliajelor (la cuantometrul sovietic DFS-10) în ce privește aluminiul, cromul, manganul,

siliciul, fierul și vanadiul. Această metodă permite să se determine 5—6 elemente ale aceluiași aliaj, în timp de 4—5 min, cu precizie suficientă.

Tabela 42

Unghiurile de înclinare ale diagramelor de etalonare pentru aliajul VT 3-4-5

Regimul GEU-1	Unghiurile de înclinare				
	Siliciu	Aluminiu	Crom	Fier	Mangan
Arc de curent alternativ	0,25	0,70	0,58	0,35	0,72
Arc monopolar, proba „+“	0,12	0,45	0,51	0,27	0,49
Arc monopolar, proba „—“	0,21	0,54	0,16	0,36	0,32

Tabela 43

Unghiurile de înclinare ale diagramelor de etalonare pentru aliajul VT6

Regimul GEU-1	Unghiurile se înclinare		
	Aluminiu	Vanadiu	Fier
Arc de curent alternativ	0,35	0,38	0,31
Arc monopolar, proba „+“	0,62	0,85	0,12
Arc monopolar, proba „—“	0,47	0,60	0,93

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. Мандельштам С. Л. Введение в спектральный анализ. ГИТТЛ, М.—Л., 1946.
2. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов (часть I). ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
3. Прокофьев В. К. Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов (часть II). ГИТТЛ, М.—Л., 1951.
4. Свентицкий Н. С. Стилоскоп и его применения. ГИТТЛ, М.—Л., 1948.
5. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. Госгеолиздат, М.—Л., 1948.
6. Белькевич Я. П. Руководство по спектральному анализу металлов. Судпромгиз, Л., 1950.
7. Сухенко К. А. Спектральный анализ сталей и сплавов. Оборонгиз, М., 1954.
8. Боровик-Романова Т. Ф. Спектрально-аналитическое определение щелочных и щелочноземельных элементов. М., 1956.
9. Ломоносова Л. С., Фалькова О. Б. Спектральный анализа. Металлургиздат, М., 1958.
10. Смирнов В. Ф., Стриганов А. Р. и Хршановский С. А. Организация и оборудование типовых спектральных лабораторий. М., 1952.
11. Спектральный анализ. Аннотированный указатель советских работ по спектральному анализу с 1931 по 1950 г. (под редакцией С. Л. Мандельштама). Изд. АН СССР, 1955.
12. Материалы Всесоюзных совещаний по спектроскопии «Изд. АН СССР», сер. физ., № 5 и 6, 1953; № 2, 1954; № 1 и 2, 1955; № 9, 1959.
13. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. II, Львов, 1958.
14. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. Таблицы спектральных линий. ГИТТЛ, М.—Л., 1952.
15. Калинин С. К., Явнель А. А., Наймарк Л. Э. Атлас искрового и дугового спектров железа. Металлургиздат, М., 1953.
16. Русанов А. К. и Ильясова Н. В. Атлас племенных, дуговых и искровых спектров элементов. Госгеолтехиздат, М., 1958.

Scanned with OKEN Scanner

17. Калинин С. К., Явнель А. А., Алексеева А. И., Марзуванов В. Л., Наймарк Л. Э. Атлас спектральных линий для кварцевого спектрогр фа. Госгеолтехиздат, М., 1959.
18. Калинин С. К. Марзуванов В. Л. Атлас дугового и искрового спектров железа. Металлургиздат, М., 1958.
19. Калинин С. К., Наймарк Л. Э., Марзуванов В. Л. и Исмагулова К. И. Атлас спектральных линий для стеклянного спектрографа. Госгеолтехиздат, М., 1956.
20. Тауре Л. Ф. Атлас спектральных линий для анализа с помощью стилоскопа Рига, 1957.
21. Тауре Л. Ф. Атлас спектральных линий для анализа цветных сплавов при помощи стилоскопа Рига, 1959.
22. Свентицкий Н. С. «Зав. лаб.», 7, 1371, 1938.
23. Клер М. М. Использование генератора ПС-39 для спектрального анализа порошковых проб. Инф-техн. листок ЛДНТП, № 49, Л., 1959.
24. Абрамсон И. С. «Зав. лаб.», 16, 464, 1950,
25. Райский С. М. ЖТФ, 9, 1719, 1939; 10, 431, 459, 530, 908, 1940.
26. Янковский А. А. ИФЖ, 1 № 10, 1958.
27. Деревягин Н. П. «Зав. лаб.», 19, 1200, 1953.
28. Прокофьев В. К. «Изв. АН СССР», сер. физ., 9, 691, 1945.
29. Куделя Е. С. Спектральный анализ углерода, фосфора и серы в металлах и сплавах. Гостехиздат УССР, Киев, 1958.
30. Устьянцева М. П. Количественное определение меди в сталях посредством стилоскопа. Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 3, Л., 1956.
31. Куделя Е. С., Демьянчук А. С. Определение фосфора в сталях и оловяно-фосфористых бронзах стилоскопом. Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 17, 1953.
32. Тихомирова Н. К. «Зав. лаб.», 13, 221, 1947.
33. Свентицкий Н. С. и Федоров М. Ф. «Зав. лаб.», 13, 626, 1947.
34. Свентицкий Н. С. и Шлепкова З. И. Спектральный анализ посредством стилометра СТ-7. Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 18, Л., 1957.
35. Бураков В. С. Сб. докл. 1-й научно-техн. конф. по спектральному анализу. Минск, 1956.
36. Овечкин Г. В., Палтарак Е. Н., Гриневич В. А. ИФЖ, 1, № 5, 1958.
37. Сенситометрический справочник. Свойства фотографических материалов на прозрачной подложке (под редакцией проф. Ю. Н. Гороховского и С. С. Гилева), ЛИТТЛ, М., 1955.
38. Микулин В. П. Фоторецептурный справочник. Госиздат «Исскусство», М., 1958.
39. Фишман И. С. «Зав. лаб.», 10, 628, 1941.
40. Сорокина Н. Н. «Зав. лаб.», 19, 1052, 1953.
41 Сорокина Н. Н. Сокращение количества эталонов при проведении спектрального анализа. Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 6, Л., 1955.
42. Кибисов Г. И., Резвова М. И. ИФЖ, 2, № 6, 1959; Кибисов Г. И. ИФЖ, 2, № 3, 1959.
43. Введенский Л. Е. «Зав. лаб.», 5, 1349, 1936.

Scanned with OKEN Scanner

44. Буянов Н. В. «Изв. АН СССР», сер. физ., 19, 174. 1955.
45. Корицкий В. Г. «Изв. АН СССР», сер. физ., 18, 276, 1954.
46. Демьянчук А. С. и Куделя Е. С. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т, 2, Львов, 1958, стр. 535.
47. Токарева А. М. Сб. докл. 1-й научно-техн. конф. по спектральному анализу. Минск, 1956.
48. Фишман И. С. «Изв. АН СССР», сер. физ., 9, 753, 1945.
49. Комаровский А. Г. Метод параллельного графика и система эталонов при анализе легированных сталей. Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 71, Л., 1952.
50. Буравлев Ю. М. «Изв. АН СССР», сер. физ., 19, 166, 1955.
51. Кибисов Г. И. «Изв. АН СССР», сер. физ., 14, 623, 1950.
52. Демьянчук А. С., Рябушко О. П. ИФЖ, 3, № 4, 1960.
53. Белькевич Я. П. Опыт спектрального анализа сплавов на медной основе. Судпромгиз. Л., 1955.
54. Чиркинянц Г. А. Спектральный анализ меди, латуни и бронз. Судпромгиз, Л., 1959.
55. Воронцов Е. И. «Зав. лаб.», 19, 1180, 1953.
56. Таганов К. И. Сб. докл. 1-й научно-техн. конф. по спектральному анализу, Минск, 1956.
57. Бураков В. С., Янковский А. А. ДАН БССР, 2, 156, 1958.
58. Киселевский Л. И. ИФЖ, 1, № 6, 1958.
59. Финкин К. З. «Изв. АН СССР», сер. физ., 19, 120, 1955.
60. Русанов А. К. и Хитров В. Г. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 2, Львов, 1958, стр. 102.
61. Зильберштейн Х. И. «Зав. лаб.», 19, 443, 1953.
62. Feldman C. Analut. Chem., 21, 1041, 1949.
63. Гулько И. С. Труды Минского медицинского ин-та, 1960.
64. Рудневский Н. К., Ивагин Л. И,, Ивагина Л. Н. «Изв. АН СССР», сер. физ., 14, 698, 1950.
65. Винниченко Э. Н., Зайдель А. Н. и Калитеевский Н. П. Вестник ЛГУ, № 11, 119, Л., 1954.
66. Павлюченко М. М., Акулович В. М., Филонов Б. О. Материалы, X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 2, 1958, стр. 516; Сб. докл. 1-й научно-техн. конф. по спектральному анализу, Минск, 1956.
67. Клер М. М. Методика приближенного количественного спектрального анализа. Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 72, Л., 1952.
68. Белоусова М. И. «Изв. АН СССР», сер. физ., 18, 291, 1954.
69. Буянов Н. В. «Зав. лаб.», 14, 565, 1948.
70. Буянов Н. В. «Изв. АН СССР». сер. физ., 12, 439, 1948.
71. Абрамсон И. С. и Фалькова О. Б. ЖТФ, 19, 611, 1949.
72. Налимов В. В. и Ионова К. И. «Зав. лаб.», 18, 301, 1952.
73 Налимов В. В. и Ионова К. И. «Зав. лаб.» 18, 305, 1952.
74. Никитина О. И. «Изв. АН СССР», сер. физ., 18, 295, 1954.
75. Никитина О. И. Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, . 2, Львов, 1958, стр. 455.
76. Буянов Н. В «Изв. АН СССР», сер. физ., 19, 1955.
77. Никитина О. И. «Изв. АН СССР», сер. физ., 23, 1159, 1959.

Scanned with OKEN Scanner

78. Методы спектрального анализа офлюсованного агломерата и доменного шлака (инструкция). Укр. научно-иссл. ин-т. металлов, Харьков, 1958.
79. Авербух М. М., Иванцов Л. М. и Кандинов А. В. «Зав. лаб.», 20, 57, 1954.
80. Авербух М. М., Арцишевская Н. В., Беляев Н. В., Бутузов А. В., Давыдов А. С., Кутовой С. В. и Стрельцов И. Г. «Зав. лаб.», 20, 62, 1954.
81. Демидов М. И., Огурцова Н. Н., Подмошенский И. В. «Изв. АН СССР.», сер. физ., 19, 72, 1955.
82 Абрамсон И. С. «Зав. лаб.», 20, 168, 1954.
83. Прокофьев В. К. «Изв. АН СССР», сер. физ., 22, 737, 1958.
84. Подмошенский И. В., Кондрашова Л. Д. «Изв. АН СССР», сер. физ., 19, 36, 1955.
85. Лобачев М. В., Подмошенская С. В., Трилесник И. И., Шадрина А. Б. «Зав. лаб.», 25, 1013, 1959.
86. Шаевич А. Б. Методы оценки точности спектрального анализа.. Металлургиздат, Свердловск, 1959.
87. Калманович И. З. «Зав. лаб.», 19, 1196, 1953.
88. Борбат А. М., Соскин М. С. и Финкельштейн С. Г. «Зав. лаб.», 21, 313, 1955.
89. Борзов В. П., Таганов К. И. Спекральный метод определения состава и толщины металлических покрытий. Инф.-техн. листок ЛДНТП, № 16, Л., 1951.
90. Борбат А. М. и Соскин М. С. «Зав. лаб.», 18, 1114, 1952.

Redactor responsabil : Ing. Prisecaru Anca
Tehnoredactor : Ionescu Maria

Dat la cules 11.05.1962. Bun de tipar 01.08.1962. Apărut 1962. Tiraj : 3000+110. Broşate. Hîrtie semivelină de 65 g/m², 540×840/16. Coli editoriale 19,96. Coli de tipar 13,375. Planşe : tipar, 1. A. 01522/1962. C. Z. pentru bibliotecile mari 544.6:669. C. Z. pentru bibliotecile mici 544.

Tiparul executat la Intreprinderea Poligrafică nr. 6. Str. Alex. Odobescu nr. 12 Bucureşti R.P.R. — c. 4323

Scanned with OKEN Scanner

Vor apărea:

Winnacker K., Küchler L.

TEHNOLOGIE CHIMICĂ ANORGANICĂ

Traducere din limba germană

Vol. I şi vol. II

Alimarin I. P., Frid V. I.

MICROANALIZĂ CHIMICĂ CANTITATIVĂ

Traducere din limba rusă

Pincovschi E., Tonca E.

CARTEA LABORANTULUI CHIMIST

Scanned with OKEN Scanner